на уровень $^4S_{3/2}$ (волнистая линия) происходит переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (длина волны свечения 540 нм). Исследования показали, что зеленое свечение Er^{3+} может наблюдаться и при возбуждении его длиной волны 1550 нм. В этом случае для получения одного кванта такого свечения необходима кумуляция энергии трех возбужденных ионов Er^{3+} на одном (рис. 34, б). При таком возбуждении ионы Er^{3+} переходят на уровень $^4I_{13/2}$ (рис. 34, б). Так как энергия перехода $^4F_{7/2}$—$^4I_{15/2}$ равна трем значениям энергии перехода $^4I_{13/2}$—$^4I_{15/2}$, то за счет кумуляции энергии трех возбужденных ионов Er^{3+} на одном он переходит на уровень $^4F_{7/2}$ (рис. 34, б). После этого наблюдаются термическая релаксация на уровень $^4S_{3/2}$ (волнистая стрелка) и переход с уровня $^4S_{3/2}$ на уровень $^4I_{15/2}$ с испусканием кванта с длиной волны 540 нм. Эксперименты показали, что Er^{3+} может дать и красное свечение с максимумом 670 нм при возбуждении в ИК области [53]. В этом случае происходит кооперативное сложение двух квантов возбуждения, причем длина волны одного равна 980 нм, а другого 1550 нм (рис. 34, в).

§ 1.9. Флуоресценция из высших возбужденных состояний

Выше уже отмечалось, что испускание флуоресценции обычно происходит с нижних колебательных уровней первого возбужденного синглетного состояния независимо от того, на какой уровень первоначально была возбуждена молекула. Это объясняется высокой скоростью безызлучательных переходов с неустойчивых высоких синглетных состояний в устойчивое люминесцентное состояние. В результате таких быстрых переходов эффективно заселяется состояние S_1 и быстро тушатся высокие состояния S_n. При этом наблюдается малый выход люминесценции из высоких электронных состояний. Однако при определенных условиях возможно изменить эту картину.

При поглощении частоты $\nu_{эфф}$ (рис. 35) молекула переходит на высокий возбужденный электронный уровень S_n. Люминесценция из состояния S_n соответствует оптическим переходам на более низкие электронные уровни $S_m (m<n)$. В настоящее время достоверно наблюдается люминесценция, соответствующая переходам $S_n \rightarrow S_0$ (S_0 — основное невозбужденное электронное состояние). Поэтому на рис. 35 представлены именно эти переходы. Волнистыми стрелками на схеме обозначены безызлучательные переходы. При этом переходы могут совершаться с нижнего колебательного уровня высоковозбужденного электронного состояния на различные колебательные уровни основного состояния S_0. В правой части рис. 35 изображены такие переходы из возбужденного электронного состояния S_2 на колебательные уровни основного состояния S_0. До недавнего времени именно такое излучение было зарегистрировано у растворов азулена и его производных [54]. На рис. 36 представлены спектры поглощения

(кривая 1) и люминесценции (кривая 2) азулена в этаноле. Из него видно, что у этого вещества имеются две полосы поглощения. Слабая полоса в красной области спектра связана с переходом молекул в первое возбужденное состояние $S_0 \to S_1$, а ультрафиолетовая — соответствует переходу $S_0 \to S_2$. При возбуждении в пределах коротковолновой полосы поглощения наблюдается люминесценция в области частот 25000—28000 $см^{-1}$, причем полоса люминесценции и вторая полоса поглощения симметричны друг другу. Тот факт, что азулен обладает довольно интен-

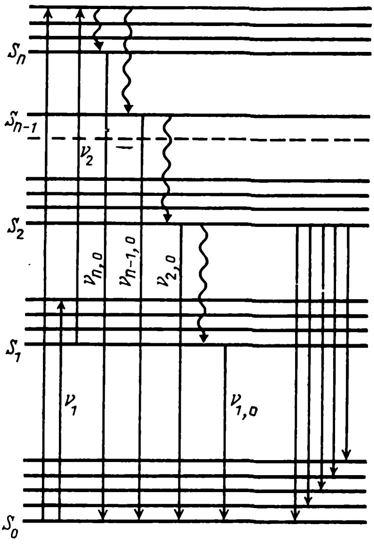


Рис. 35. Схема электронно-колебательных уровней и переходов между ними при возбуждении высских электронных состояний

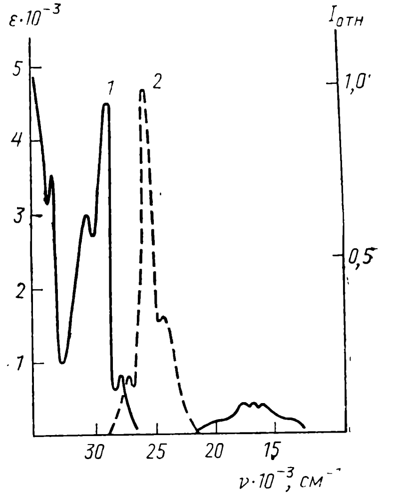


Рис. 36. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2) этанольного раствора азулена, $\nu_{возб} = 31{,}9 \cdot 10^3$ $см^{-1}$

сивным свечением, вызванным переходом из состояния S_2 в S_0, указывает на малую скорость внутренней конверсии из состояния S_2 в более низкое возбужденное состояние S_1. Это объясняется тем, что благодаря большому различию энергий состояний S_1 и S_2 перекрывание потенциальных кривых (необходимое условие внутренней конверсии) мало. Люминесценцию азулена, отвечающую первой длинноволновой полосе поглощения, долгое время зарегистрировать не удавалось. Это было связано с тем, что при малом значении квантового выхода такого свечения очень трудно устранить люминесценцию примесей. Их присутствие оказывает также сильное влияние и на слабое излучение из высоковозбужденных состояний. Поэтому при изучении этих процессов с квантовым выходом $\sim 10^{-3}$ главная трудность состоит в до-

казательстве того факта, что наблюдаемое свечение вызвано переходом $S_n \rightarrow S_0$ в исследуемых молекулах, а не излучением случайных примесей. Соотношение между интенсивностью свечения излучаемого вещества и примесей, присутствующих в растворителе, может быть улучшено в пользу первого процесса путем увеличения концентрации раствора. Так, повышение его концентрации до 10^{-1} моль/л позволяет наблюдать излучение из S_n-состояния с квантовым выходом $\sim 10^{-6}$. Однако следует отметить, что такие измерения могут носить только качественный характер, так как за счет вторичного поглощения люминесценции в растворе форма спектра излучения может сильно изменяться. Кроме того, применение высоких концентраций для исследования люминесценции с высоких электронных состояний ограничивается также недостаточной растворимостью многих органических веществ. С учетом сказанного рассмотренный метод заселения состояний S_n в результате перехода $S_0 \rightarrow S_n$ (так называемый однофотонный метод) позволяет надежно регистрировать люминесценцию с квантовым выходом $\geqslant 10^{-3}$. У большинства же веществ люминесценция из высоких возбужденных состояний обладает малым квантовым выходом ($< 10^{-3}$) и малой длительностью, что сильно осложняет ее регистрацию.

Наблюдаемый в настоящее время быстрый рост числа работ по изучению свойств люминесценции из высших возбужденных состояний объясняется разработкой новых методик изучения этих процессов. Сюда прежде всего относится применение ступенчатого лазерного заселения высоких электронных состояний [55]. В этом методе заселение состояний достигается за счет последовательного поглощения двух фотонов $S_0 \xrightarrow{\nu_1} S_1 \xrightarrow{\nu_2} S_n$ (рис. 35). При таком возбуждении заселяются состояния $\nu_{эфф} = \nu_{01}^{00} + \nu_2$, где ν_{01}^{00} — частота 0—0-перехода $S_0 \rightarrow S_1$. При этом люминесценция испускается из всех электронных состояний S_n, переходы с которых разрешены и энергия которых $E_n \leqslant \nu_{эфф}$ [56].

При исследовании люминесценции красителей из высших возбужденных состояний было обнаружено отсутствие ее спектральных изменений в зависимости от $\nu_{эфф}$ для разных состояний S_n. На основе полученных результатов был сделан вывод о каскадном характере дезактивации этих состояний: $S_n \rightsquigarrow S_{n-1} \rightsquigarrow S_{n-2} \cdots \rightsquigarrow S_1$ (рис. 35). Такой механизм дезактивации высоковозбужденных состояний обусловлен в первую очередь зависимостью скорости этого процесса (константа скорости K_{nm}) от энергетического интервала ΔE_{nm} между соседними состояниями n и m. В связи с тем что наблюдаются сильные зависимости K_{nm} от ΔE_{nm}, основным каналом безызлучательной дезактивации высоковозбужденных состояний является внутренняя конверсия в нижележащие электронные состояния (скорость такой дезактивации определяется величиной энергетического интервала $\Delta E_{n,n-1}$). От величины интервала $\Delta E_{n,n-1}$ зависят также многие свойства люминесценции из высших возбужденных состоя-

ний, что можно проследить на примере излучения из состояния S_2. Выделим два крайних случая: большое значение разницы энергий $\Delta E_{21} = E_2 - E_1$ (>10000 — 12000 см$^{-1}$) и малое значение ΔE_{21} (<3000 см$^{-1}$). Молекулы с большим интервалом ΔE_{21} характеризуются малой скоростью внутренней конверсии K_{21}, что и определяет сравнительно большое для люминесценции из высоковозбужденных состояний значение квантового выхода свечения. Так, например, у азулена $B_{кв} = 0{,}03$ при интервале $\Delta E_{21} = 14000$ см$^{-1}$. Одновременно с этим наблюдается и другая особенность органических соединений с большим интервалом ΔE_{21} —

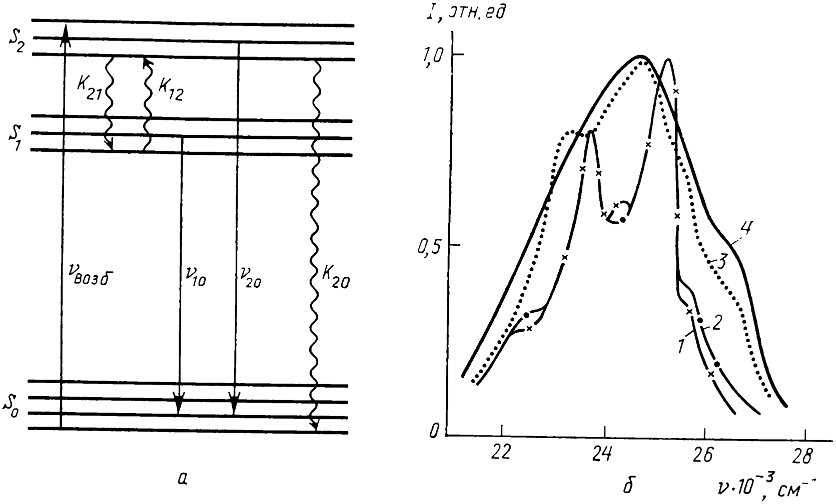


Рис. 37. Схема электронно-колебательных уровней и переходов между ними при двойной люминесценции (а); двойная люминесценция паров 3,4-бензпирена при $T = 230$°С (б): $\lambda_{возб} = 405$ (1), 365 (2), 313 (3), 248 нм (4)

слабая интенсивность свечения из состояния S_1. Так, люминесценцию азулена из этого состояния первоначально вообще не удавалось наблюдать. В настоящее время надежно измерены спектры $S_1 \to S_0$ и $S_2 \to S_1$ его свечения [57]. Из этих измерений были оценены скорости внутренней конверсии из состояния S_2 и S_1: $K_{21} \sim 10^8$, $K_{20} \sim 10^8$ и $K_{10} \sim 10^{11}$ с$^{-1}$. Как видно, скорости конверсии из S_2 и S_1 состояний в состояние S_0 различаются между собой на три порядка, что и определяет люминесцентные характеристики азулена (хорошо регистрируемое излучение из S_2-состояния и практически не наблюдаемое свечение из состояния S_1).

При малом интервале ΔE_{21} константа скорости K_{21} велика, в результате этого люминесценция происходит за счет переходов как из состояния S_1, так и из состояния S_2 (такое излучение получило название двойной люминесценции). Рис. 37, а иллюстри-

рует возникновение двойной люминесценции. Размер интервала ΔE_{21} определяется температурой. Поэтому в зависимости от ее величины возможно как возникновение двойной люминесценции, так и ее отсутствие. При комнатной температуре двойная люминесценция наблюдается при $\Delta E_{21} \leqslant 3000$ см$^{-1}$. При этом константы скорости термически активированных переходов $K_{21} > K_{10}$, где K_{10} — константа скорости дезактивации состояния S_1 по всем каналам за исключением $S_1 \rightsquigarrow S_2$ (рис. 37, а). Отношение заселенности уровней $S_2(N_2)$ и $S_1(N_1)$ N_2/N_1 определяется больцмановским множителем $\exp(-\Delta E_{21}/kT)$. При этом независимо от того, какой уровень был возбужден, люминесценция возникает как из состояния S_1, так и из состояния S_2. Совсем иная картина наблюдается при низких температурах. В этом случае константа скорости K_{12} (рис. 37, а) оказывается намного меньше константы скорости безызлучательной дезактивации K_{10}. Поэтому люминесценция из состояния S_2 в этом случае может наблюдаться только при возбуждении частотой $\nu_{эфф} \geqslant \nu_{02}{}^{00}$ (где $\nu_{02}{}^{00}$ — энергетический интервал между нулевыми колебательными уровнями состояний S_2 и S_0). Вследствие того, что заселенность уровня S_2 будет определяться константами скоростей K_{21} и K_{20} (K_{20} — константа скорости безызлучательной дезактивации состояния S_2), то при больших значениях константы K_{21} люминесценция из состояния S_2 наблюдаться не будет.

На рис. 37, б представлены спектры двойной люминесценции паров 3,4-бензпирена при $T = 230°$ С в зависимости от длины волны возбуждения. Из него видно, что двойная люминесценция наблюдается при различных значениях $\lambda_{возб}$, независимо от того, какое состояние было возбуждено: $S_1(\lambda_{возб} = 405$ нм (кривая 1), 365 нм (кривая 2)) или $S_2(\lambda_{возб} = 311$ нм (кривая 3), 248 нм (кривая 4)).

Мы рассмотрели два крайних случая в значениях энергетического интервала E_{21}. Однако у большинства сложных молекул этот интервал составляет ~ 3000—8000 см$^{-1}$. У молекул с таким малым энергетическим интервалом скорости конверсии $S_2 \rightsquigarrow S_1$ весьма значительны. Поэтому они характеризуются малым квантовым выходом из S_2-состояния ($\sim 10^{-6}$) и малой длительностью жизни в возбужденном состоянии S_2.

В последние годы был выполнен ряд работ, в которых слабая люминесценция из S_2-состояния была уверенно зарегистрирована. Рассмотрим свечения при возбуждении короткоживущих состояний S_2, обычно получаемые методом двухфотонного поглощения. В качестве примера на рис. 38 наряду со спектром поглощения представлены спектры свечения гептанового раствора 1,2-бензантрацена из состояния S_4. Возбуждение состояний S_4 производилось двухфотонным методом (на рис. 38 представлены спектры свечения для двух значений $\nu_{эфф} = 40100$ (кривая 2) и 44500 см$^{-1}$ (кривая 3)). Из рисунка видно, что в спектре свечения из высших возбужденных состояний (кривая 2) можно выделить две области: длинноволновую и коротковолновую. В пер-

вой из них спектр излучения коррелирует со спектром поглощения (наблюдается их примерная зеркальная симметрия). Вторая — коротковолновая — состоит из набора полос, положение которых зависит от частоты возбуждения $\nu_{возб}$. Между этими областями наблюдается сплошное свечение, которое приписывается горячей люминесценции из состояния S_2 (излучение из различных колебательных уровней S_2).

Длинноволновая полоса спектра характеризует послерелаксационную люминесценцию (т. е. люминесценцию, испускаемую после завершения внутримолекулярной колебательной релаксации и установления равновесного распределения по колебательным уровням молекул в состоянии S_n). Спектр этой люминесценции зависит от $\nu_{возб}$ как в газовой фазе, так и в растворах. Если $\nu_{возб}$ близка к частоте ν_{0n}^{00}, то контуры полос люминесценции и поглощения симметричны (рис. 38, кривые 1 и 2). В случае же, когда $\nu_{возб} \gg \nu_{0n}^{00}$, наблюдаются размытие колебательной структуры и длинноволновый сдвиг максимума спектра люминесценции (кривая 3) и, как следствие, ухудшение зеркальной симметрии. Такая зависимость спектра люминесценции от $\nu_{возб}$ объясняется тем, что за время жизни высших состояний не успевает произойти обмен колебательной энергии между возбужденными молекулами и молекулами растворителя. Вследствие этого возбужденные молекулы сохраняют до момента своей дезактивации полученную при возбуждении энергию. Одновременно с этим при увеличении $\nu_{возб}$ наблюдается падение квантового выхода люминесценции из высших возбужденных состояний.

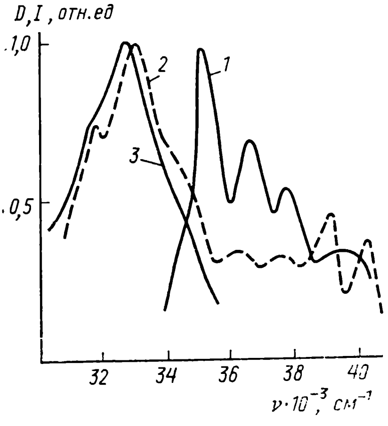


Рис. 38. Спектры поглощения $S_0 \to S_n$ (1) и люминесценции из высоковозбужденных электронных состояний (2,3) растворов 1,2-бензантрацена при $\nu_{эфф}$ = 40100 (2) и 44500 см$^{-1}$ (3)

Коротковолновая система полос в спектре люминесценции из высоковозбужденных состояний молекул была интерпретирована в [58] как результат возбуждения отдельных центров при неоднородном уширении контура полосы поглощения $S_1 \to S_n$ (аналогично спектрам, получаемым при селективном возбуждении (§ 1.6)). В работе [59] эта гипотеза была подтверждена на примере замороженных (T=77 К) этанольных растворов ряда красителей (родамин Б, акридиновый красный, магдаловый красный). Альтернативным объяснением наблюдаемых спектральных изменений является предположение о наличии в этой области эффекта антистоксова электронно-колебательного комбинационного

рассеяния света (АЭККР). Такое объяснение было выдвинуто для интерпретации спектров растворов полиметиновых красителей при ступенчатом возбуждении [60], а позднее было использовано для объяснения изменений на коротковолновом краю спектра при наблюдении люминесценции из высоковозбужденных состояний растворов коронена и 1,2-бензантрацена [61; 62].

Прежде чем привести факты, подтверждающие эту модель, описывающую коротковолновые спектры свечения из высоковозбужденных электронных состояний, рассмотрим кратко физическую сущность явления комбинационного рассеяния света [63]. Пусть с молекулой, находящейся на низшем колебательном уровне $V=0$, взаимодействует квант света с энергией $h\nu_0$, значительно большей энергетического интервала между уровнями $V=0$ и $V=1$. В этом случае часть энергии кванта идет на возбуждение молекулы, молекула переходит в более высокое энергетическое состояние $V=1$; остальная же часть энергии рассеивается в виде светового кванта $h\nu'$. На рис. 39, а представлена схема, иллюстрирующая этот элементарный квантовый процесс.

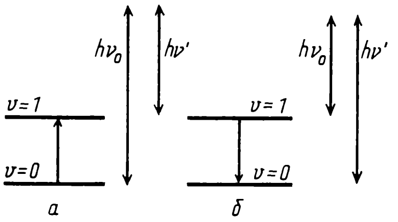


Рис. 39. Схема элементарных квантовых актов при комбинационном рассеянии света в случае образования стоксовского (а) и антистоксовского сателлитов (б)

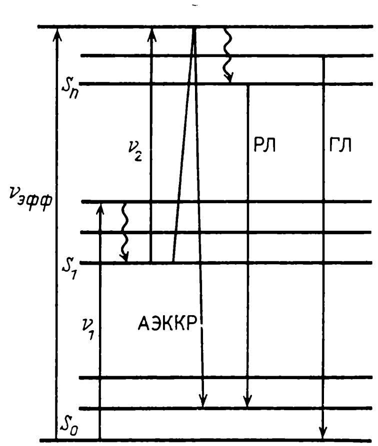


Рис. 40. Схема двухступенчатого возбуждения трехкомпонентного вторичного свечения: АЭККР — антистоксово электронно-колебательное рассеяние света; ГЛ — горячая люминесценция; РЛ — послерелаксационная люминесценция

Исходя из закона сохранения энергии, запишем

$$h\nu_0 = h\nu' + h\nu_{01}, \tag{1.9.1}$$

где $h\nu_{01}$ соответствует энергии перехода $V(0) \rightarrow V(1)$.

Из (1.9.1) следует

$$\nu' = \nu_0 - \nu_{01}. \qquad (1.9.2)$$

В результате рассеянный квант света будет иметь меньшую частоту, чем возбуждающий световой квант. В спектре появляется красный (стоксовый) сателлит.

В том случае, когда возбуждающий квант света взаимодействует с молекулой, находящейся в возбужденном колебательном состоянии ($V=1$), то она может перейти в основное состояние ($V=0$) с передачей энергии рассеянному кванту света (рис. 39, б). Это ведет к образованию фиолетового (антистоксового) сателлита с частотой

$$\nu' = \nu_0 + \nu_{01}. \qquad (1.9.3)$$

Между явлениями поглощения и испускания света, с одной стороны, и рассеянием, с другой, существует принципиальное различие. В актах поглощения или испускания света участвует один фотон, который или поглощается, или излучается. Эти процессы получили название процессов первого порядка. Рассеяние света является процессом второго порядка — в каждом элементарном акте одновременно участвуют как первоначальный, так и рассеянный квант. Переходы молекулы возможны не только между нулевым и первым, но и между последующими колебательными уровнями.

В работе [55] коротковолновая часть спектра свечения из высоковозбужденных состояний (рис. 38) как раз и объясняется комбинационным рассеянием света. Виртуальные переходы через промежуточное энергетическое состояние при комбинационном рассеянии света для таких систем представлены на рис. 40, на котором также показаны переходы при послерелаксационной люминесценции (РЛ) и горячей люминесценции (ГЛ). При таком механизме коротковолнового свечения за счет поглощения первого кванта возбуждения (рис. 40) молекула переходит в возбужденное электронное состояние S_1. Под действием второго кванта с частотой ν_2 происходит переход молекулы на какой-либо колебательный уровень электронного состояния S_0 с передачей энергии рассеянному кванту. Частота рассеянного кванта будет равна

$$\nu' = \nu_{10}^{00} + \nu_2 - \sum_i i\nu_{\text{кол}}^i, \qquad (1.9.4)$$

где $\nu_{\text{кол}}^i$ — частота i-го колебательного уровня основного электронного состояния. В пользу наличия АЭККР в спектре вторичного свечения из высоковозбужденных состояний авторы [55] приводят подобие в распределении интенсивности в спектрах флуоресценции 1, 2-бензантрацена (переход $S_1 \to S_0$) и АЭККР, полученных в матрицах Шпольского. В таких системах в спектре лю-

минесценции ($S_1 \rightarrow S_0$) проявляется колебательная структура, при этом частоты колебательного спектра равны

$$\nu_л^{кол} = \nu_{10}^{00} - \sum i\nu_{кол}^i. \qquad (1.9.5)$$

Из сравнения (1.9.4) и (1.9.5) видно, что в спектрах люминесценции и АЭККР для разрешенных переходов должно наблюдаться подобие структуры колебательных полос. Причем из сравнения (1.9.4) и (1.9.5) видно, что полосы АЭККР должны быть смещены относительно соответствующих полос люминесценции на ν_2, что действительно наблюдается в эксперименте.

Однако авторы альтернативного объяснения спектральных зависимостей во вторичном свечении, представляющие их как результат флуоресценции из высоковозбужденных состояний, приводят ряд доводов в пользу своей модели [59]. Они сводятся к следующему.

1. Изменение частоты возбуждения ν_2 сильно меняет форму спектра (как распределение интенсивности, так и само число вибронных максимумов в спектре). Такое изменение не должно наблюдаться в случае АЭККР.

2. Соотношение интегральных интенсивностей переходов с высоковозбужденных состояний остается постоянным как при непосредственном оптическом возбуждении этих состояний, так и при их заселении путем релаксации с выше расположенных электронных уровней. В случае же АЭККР при непосредственном возбуждении высоколежащих состояний за счет рассеяния света интенсивность свечения должна быть больше, чем при каскадном заселении (из-за релаксации возбуждения с более высоких электронных уровней).

3. При АЭККР изменение частоты на величину, равную интервалу между колебательными уровнями, должно менять распределение энергии в спектре. Иными словами, должна наблюдаться резкая резонансная зависимость интенсивности рассеяния от частоты ν_2 в пределах разных колебательных полос и как следствие — резонансная зависимость интенсивности вторичного свечения от ν_2. Эти явления экспериментально не наблюдаются.

Из сказанного следует, что в настоящее время более предпочтительно коротковолновую часть спектра вторичного свечения интерпретировать как флуоресценцию из высоких возбужденных электронных состояний, а не приписывать ее появление АЭККР. Однако окончательное решение этого вопроса требует дальнейшего изучения.

При исследовании люминесценции из высших возбужденных электронных состояний не всегда целесообразно пользоваться обычным определением квантового выхода $B_{кв}$ (выражение (1.7.2)). Это в первую очередь относится к определению $B_{кв}$ при ступенчатом возбуждении состояний S_n. Для характеристики выхода люминесценции из высоковозбужденных электронных состояний часто пользуются определением, согласно которому

квантовый выход люминесценции равен отношению числа молекул, испустивших люминесценцию из состояния S_n, к числу молекул, приходящих в это состояние [64]. Величины квантовых выходов люминесценции из высших возбужденных синглетных состояний соответствуют интервалу $10^{-4} \div 10^{-6}$. В табл. 3 приве-

Таблица 3

Значение квантовых выходов люминесценции ($B_{кв}$) из высоковозбужденных электронных состояний растворов ряда веществ [64]

Вещество	Растворитель	$B_{кв}$
9-Фенилакридин	этанол	$1 \cdot 10^{-5}$
9,10-Ди-*н*-пропилантрацен	гептан	$3 \cdot 10^{-5}$
Акридин	этанол	$4 \cdot 10^{-5}$
N-Метилакридон	этанол	$5 \cdot 10^{-5}$
1,2-Бензантрацен	гексан	$1 \cdot 10^{-4}$

дены значения квантовых выходов люминесценции из высших возбужденных синглетных состояний, полученные в [64] для ряда веществ.

Из-за низкого значения квантового выхода люминесценция из высоковозбужденных электронных состояний еще не нашла своего широкого практического применения. Однако уникальные свойства, и в первую очередь ее почти полная безынерционность, открывают принципиальную возможность использовать этот вид люминесценции для решения как научных, так и прикладных задач. С ее помощью можно получать информацию о сверхбыстрых процессах, протекающих в высокоэнергетических состояниях сложных органических молекул, исследовать внутри- и межмолекулярные релаксации, протекающие при взаимодействии излучения с молекулами. Кроме того, чувствительность формы спектров люминесценции к частоте возбуждающего света может быть использована для создания новых методов люминесцентного анализа сложных органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин В. Л. Изв. АН СССР//Сер. Физика. 1970. Т. 34, № 3, С. 476.
2. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978.
3. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1951.
4. Sychra V., Svoboda V., Rubeška J. Atomic fluorescence spectroscopy. London: 1975.
5. Левшин В. Л. и др.//Труды ФИАН. 1963. Т. 23. С. 64.
6. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969.
7. Верещагин И. К. Электролюминесценция кристаллов. М.: Наука, 1974.

8. Б ы х А. И., Васильев Р. Ф., Рожицкий Н. Н. Электрохемилюминесценция растворов органических соединений. Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. Т. 2. М.: ВИНИТИ, 1979.
9. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
10. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.
11. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: ИЛ, 1949.
12. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Г. О. Беккера и А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1976.
13. Теренин А. Н.//ЖФХ. 1944. Т. 18, вып. 1. С. 1.
14. Непорент Б. С.//ЖФХ. 1950. Т. 24, вып. 10. С. 1219.
15. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
16. Stokes G.//Phil. Trans. 1852. V. 143. P. 463.
17. Lommel E.//Ann. d. Phys. 1879. Bd 8. S. 244.
18. Степанов Б. И.//ДАН СССР. 1957. Т. 112, № 5. С. 839.
19. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. Минск: Изд-во АН БССР, 1963.
20. Клочков В. П.//Оптика и спектр. 1965. Т. 19, вып. 3. С. 337.
21. Клочков В. П., Коротков С. М. Оптика и спектр. 1966. Т. 20, вып. 4. С. 582.
22. Mc Coy E. F., Ross I. G. Austral. J. Chem. 1962. V. 15, N 4. P. 573.
23. Казаченко Л. П., Степанов Б. И. Оптика и спектр. 1957. Т. 2, вып. 3. С. 339.
24. Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей. Минск: Изд-во Белорусск. Гос. ун-та, 1978.
25. Шпольский Э. В.//УФН. 1963. Т. 80, вып. 2. С. 255.
26. Болотникова Т. Н.//Оптика и спектр. 1959. Т. 7, вып. 1. С. 47.
27. Ребане К. К., Хижняков В. В.//Оптика и спектр. 1963. Т. 14, вып. 3. С. 362.
28. Персонов Р. И. Селективная спектроскопия сложных молекул в растворах и ее применения. Препринт ин-та спектроскопии АН СССР № 14. Троицк, 1981.
29. Персонов Р. И., Альщиц Е. И., Быковская Л. А.//Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 609.
30. Благовещенский В. В., Холмогоров В. Е.//Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 40.
31. Галанин М. Д. и др.//Оптика и спектр. 1982. Т. 53, вып. 4. С. 683.
32. Бутенин А. В., Коган Б. Я., Гундобин Н. В.//Оптика и спектр. 1979. Т. 47, вып. 5. С. 1022.
33. Бутенин Л. В., Коган Б. Я. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». Ужгород, 1980.
34. Петухов В. А., Попов М. Б., Крылова А. И.//Кв. электроника. 1986. Т. 13, № 4. С. 777.
35. Sens R., Drexhage K. H.//J. Luminescence. 1981, V. 24/25. P. 709.
36. Салецкий А. М., Шекунов В. А., Южаков В. И.//Теор. и эксп. химия. 1985. № 2. С. 196.
37. Борисевич Н. А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск: Наука и техника. 1967.
38. Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. М.: Гостехиздат, 1956.
39. Антонов-Романовский В. В., Степанов Б. И., Фок М. В., Хапалюк А. П.//ДАН СССР. 1955. Т. 105. № 1. С. 50.
40. Ландау Л. Д. Собр. трудов. Т. 2. М.: Наука, 1969.
41. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
42. Ketskemety I., Dombi J., Hovvai R.//Acta Phys. Hung. 1960. V. 12. P. 263.
43. Аленцев М. Н., Пахомычева Л. А.//Оптика и спектр. 1962. Т. 121, вып. 5. С. 565.
44. Мазуренко Ю. Т.//Оптика и спектр. 1962. Т. 13. вып. 6. С. 854.
45. Козма Л. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Сегед (ВНР), 1976.

46. Wilson R. W., Morgon J. P., Callis P. R.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 36. P. 618.
47. Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. Ч. 1. 1955.
48. Козма Л., Немкович Н. А., Рубинов А. Н., Томин В. И.//Оптика и спектр. 1985. Т. 59, № 2. С. 311.
49. Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М.: Наука, 1980.
50. Blombergen N.//Phys. Rev. Letts. 1959. V. 2, N 3. P. 84.
51. Auzel F. C. R.//Acad. Sc. Paris. B. 1966. V. 262. P. 1016.
52. Овсянкин В. В., Феофилов П. П.//Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. С. 471.
53. Feofilof P. P., Ovsyankin V. V.//Appl. Opt. 1967. V. 6. P. 1828.
54. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
55. Клочков В. П., Богданов В. Д.//Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 43, № 1. С. 5.
56. Ермолаев В. Л., Любимцев В. А.//Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1983. Т. 47, № 7. С. 1405.
57. Hirata Y., Lim E. C.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69, N 7. P. 3293.
58. Topp M. R., Lin H.//B. Chem. Phys. Lett. 1977. V. 50, N 3, P. 412.
59. Ермолаев В. Л., Любимцев В. А.//Оптика и спектр. 1986. Т. 60.

скольких молекул красителей и обладающие люминесцентной способностью. В таких люминесцирующих системах за счет процессов переноса энергии электронного возбуждения свечение мономерных молекул оказывается деполяризованным. Это позволило изучить поляризационный спектр ассоциированных молекул родамина 6Ж. На рис. 51 представлена зависимость анизотропии излучения ассоциатов родамина 6Ж от длины волны возбуждающего света для спиртового раствора ($C=2\cdot10^{-2}$ моль/л, $T=-130°$ С) (1) и при содержании в нем 97%-й CCl_4 ($T=+20°$ С) (2). Регистрация поляризационных спектров проводилась при $\lambda_{набл}=620$ нм. Эти измерения позволяют определить основную полосу поглощения сложных ассоциатов. Максимум спектра поглощения ассоциатов родамина 6Ж в двухкомпонентном растворителе соответствует $\lambda=480$ нм, а в замороженном спиртовом растворе — 505 нм (рис. 51). По формуле Левшина—Перрена из поляризационных характеристик свечения таких агрегатов можно определить их объем, а затем и их структуру.

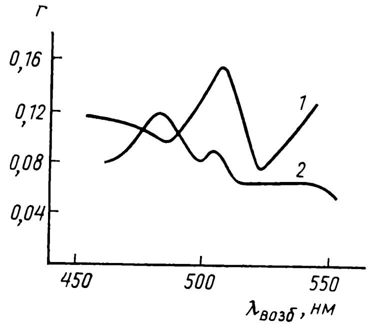


Рис. 51. Зависимость анизотропии излучения ассоциатов родамина 6Ж от длины волны возбуждающего света для спиртового раствора ($C=2\cdot10^{-2}$ моль/л, $T=-130$°С) (1) и при содержании в нем 97% CCl_4 ($T=+20$°С) (2)

§ 2.3. Дихроизм поглощения и поляризация люминесценции ориентированных молекулярных систем

Поляризационные спектры изотропных растворов позволяют определить только относительную ориентацию излучающих и поглощающих осцилляторов в молекуле. Информацию об абсолютных направлениях моментов переходов могут дать только поляризационные измерения излучения ориентированных систем молекул. Существуют различные способы приведения молекул в ориентированное состояние; наибольшее распространение получили методы ориентации в жидких кристаллах и в полимерных пленках. Ориентация в жидких кристаллах (так называемый эффект «гость—хозяин») [21] состоит в том, что действием магнитного или электрического поля ориентируются молекулы кристаллической матрицы (хозяин) и заставляют ориентироваться примесные молекулы красителя (гость); метод характеризуется простотой приготовления образцов и отсутствием влияния матрицы на структуру растворенных молекул. Недостатком таких систем являются малая область прозрачности жидких кристал-

лов, требование к их термостабилизации, необходимость наличия электрических и магнитных полей для ориентации молекул. Другой метод ориентации — посредством растяжения полимерных пленок с внедренными в них молекулами исследуемых веществ — характеризуется целым рядом преимуществ перед всеми известными способами получения ориентированных систем. К ним относятся хорошая ориентация исследуемых молекул, оптическая прозрачность полимерных материалов (чаще всего в качестве матрицы используется поливиниловый спирт (ПВС) и полиэтилен (ПЭ)) в широком диапазоне видимого и ближнего ультрафиолетового спектра и сохранение этой прозрачности при растяжении, отсутствие искажений электронной структуры внедренных в пленку молекул, возможность широкой вариации их концентрации. Перечисленные преимущества и простота изготовления полимерных растянутых пленок делают этот метод наиболее употребительным. Это позволяет рассматривать поляризационные характеристики ориентированных систем на основе результатов исследования растянутых полимерных пленок с внедренными молекулами органических веществ.

Информацию об оптической анизотропии тел можно получить методами, основанными на измерении дихроизма и поляризованной люминесценции [22; 23].

Дихроизм поглощения ориентированных пленок. Для установления направления осцилляторов всегда встает вопрос о направлении оси в растянутой пленке. Сами полимерные молекулы при растяжении ориентируются длинными осями вдоль направления растяжения. Если при этом в полимере растворено вещество, молекулы которого анизотропны, то упорядоченная матрица соответственно ориентирует и примесные молекулы. В каждой из таких молекул можно выделить определенное направление, которое ориентируется вдоль направления растяжения. Это направление принято называть осью ориентации. Экспериментально было показано, что в тех случаях, когда молекула обладает вытянутой формой, она ориентирована своей длинной осью. В общем случае направление ориентации зависит от степени растяжения полимерной пленки и геометрической формы внедренных молекул. В работе [24] было предложено характеризовать геометрию молекулы «фактором формы» S, представляющим отношение длины к ширине прямоугольника, в который вписывается структурная модель молекулы.

Информацию об анизотропии поглощающих центров несет дихроизм поглощения. Поэтому в большинстве случаев из данных по дихроизму поглощения стремятся получить сведения о направлениях осцилляторов поглощения. Однако следует иметь в виду, что измеряемое значение дихроизма является функцией угла между направлением электронного перехода и осью ориентации молекулы, а также степени ориентации молекул. Так как вопрос о распределении молекул по направлениям сложен и чаще всего вид распределения неизвестен, то при описании дихро-

изма используют различные модели ориентации. Самыми простыми моделями являются однопараметрические, когда считается, что ориентация молекул относительно оси растяжения пленки определяется одним углом. Так, в [25] использовалась одна из таких моделей, согласно которой ориентация плоских молекул описывается углом θ, который составляет ось ориентации молекулы с направлением растяжения пленки. Значение дихроизма в этом случае определяется формулой

$$d=\frac{(3A_1-1)(3\cos^2\alpha-1)}{(3-A_1)+(3A_1+1)\cos^2\alpha}, \qquad (2.3.1)$$

где α — угол между направлением оси ориентации и моментом электронного перехода, $A_1=\cos\theta$.

Известны модели, в которых предполагалось существование двух типов молекул: часть f полностью ориентированных и часть $(1-f)$ хаотично распределенных [26; 27]. В рамках этих моделей для дихроичного отношения было получено следующее выражение:

$$R_d=[f\cos^2\beta+{}^1\!/_3(1-f)]/[{}^1\!/_2 f\sin^2\beta+{}^1\!/_3(1-f)], \qquad (2.3.2)$$

где β — это угол между направлением электронного перехода и плоскостью молекулы [26] (в работе [27] β — угол между направлением электронного перехода и осью ориентации молекулы).

Следует отметить, что для всех однопараметрических моделей связь между дихроизмом, степенью ориентации и направлением электронного перехода в общем случае может быть выражена уравнением типа (2.3.1). Различие всех моделей заключается в разном подходе к определению ориентационного параметра A_1.

В модели, предложенной в [28], для описания дихроизма поглощения вводятся три ориентационных параметра. Распределение внедренных в полимер молекул характеризуется тремя углами (рис. 52): θ — угол между осью растяжения пленки и направлением структурной единицы полимера, α — угол между осью ориентации молекулы и направлением структурной единицы полимера, δ — угол между направлением структурной единицы и проекцией ее на плоскости молекулы. На рис. 52 слева представлено положение молекулярной системы координат (структурной единицы полимера) $x'y'z'$ относительно лабораторной системы координат xyz. Справа на рис. 52 показано положение оси ориентации молекулы относительно молекулярной системы координат $x'y'z'$. Для такой модели дихроизм может быть описан следующим выражением:

$$d=\frac{(3A-1)\{[3C(1-B)-1]+3C(2B-1)\cos^2\alpha\}}{(3-A)+C(3A-1)(1-B)+C(3A-1)(2B-1)\cos^2\alpha}, \qquad (2.3.3)$$

где A, B и C — параметры ориентации, являющиеся вторыми моментами функции распределения по углам ψ, θ, δ. Эта модель позволяет более точно определять ориентации осцилляторов, что

делает ее все чаще применяемой для изучения ориентационных молекулярных систем.

Используя зависимость d от длины волны поглощаемого света, можно определить ориентацию осцилляторов, ответственных за этот процесс. При этом важно правильно выбрать модель для описания дихроизма. Обычно для молекул вытянутой формы ограничиваются однопараметрическими моделями.

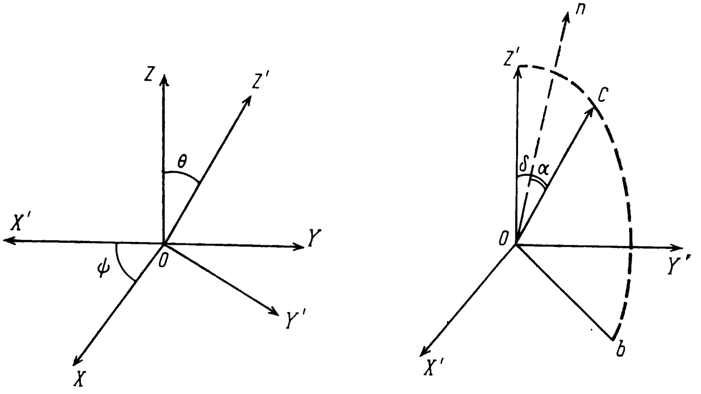


Рис. 52. Схема, иллюстрирующая распределение внедренных в полимер молекул

Следует отметить, что в выражения для вычисления дихроизма входят абсолютные значения направляющих косинусов. Поэтому для установления истинных направлений моментов электронных переходов необходимо привлекать и другие методы определения ориентации (например, квантово-химические расчеты).

В качестве примера определения направления дипольных моментов переходов рассмотрим измеренные значения дихроизма поглощения у молекул 3-аминофталимида в растянутых пленках ПВС [29]. На рис. 53, а показано изменение дихроизма 3-аминофталимида (кривая 2) по спектру поглощения (кривая 1) в растянутых пленках ПВС. Видно, что дихроизм остается постоянным в области длинноволновой полосы поглощения, а при переходе ко второй полосе его значения значительно уменьшаются ($d \approx 0{,}12$ для длинноволновой полосы и $d \approx 0{,}08$ для коротковолновой), причем на протяжении второй полосы дихроизм также остается постоянным. В качестве оси ориентации (ось С) в молекулах фталимидов выбрана ось, параллельная длинной стороне прямоугольника, в который вписана структурная формула молекулы (рис. 53, б). Выбранное таким образом направление совпадает с осью симметрии молекулы x. Расчеты для момента перехода, связанного с первой полосой поглощения молекулы 3-аминофталимида, выполненные по формуле (2.3.1), дают значение угла $\alpha = 15°$. Для второго, коротковолнового, перехода оценка угла по дихроизму ($d \approx 0{,}08$) дает значение $\alpha = 34°$. Для определения на-

правления этих переходов относительно оси ориентации можно воспользоваться поляризационным спектром люминесценции изотропной пленки с внедренными молекулами 3-аминофталимида. Формула Левшина — Перрена (2.2.1) позволяет определить угол между первым и вторым переходами (рис. 53, б): I и II). Расчет показывает, что этот угол равен 42°. Направление этих переходов должно быть отложено по обе стороны от оси ориентации (рис. 53, б).

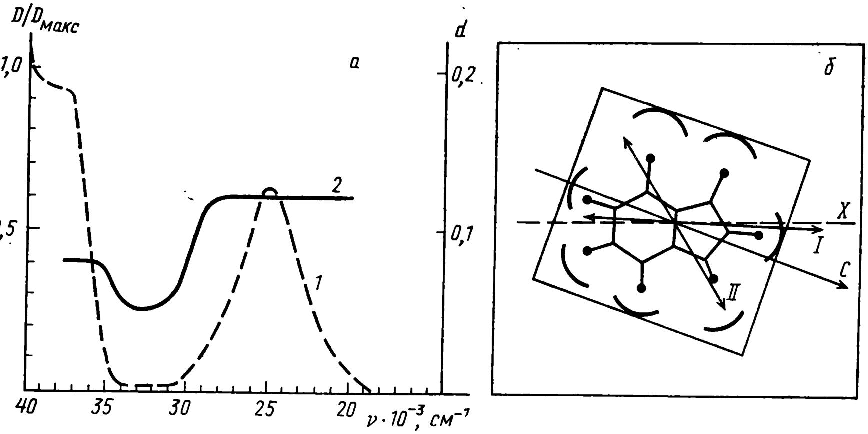


Рис. 53: а) спектр поглощения (1) и дихроизм 3-аминофталимида в растянутых пленках ПВС; б) структурная формула 3-аминофталимида

Явление дихроизма поглощения света молекулами, ориентированными в пленках, можно использовать для разделения полос поглощения и выявления скрытых переходов. При этом сопоставляют экстремумы спектров дихроизма и поглощения и каждому экстремуму ставят в соответствие переход с соответствующим направлением момента. Эффективность предложенного метода была подтверждена как в случае определения скрытых переходов [30; 31], так и при выделении спектров поглощения различных комплексов, в частности разнородных ассоциатов красителей [32].

Поляризация люминесценции ориентированных систем. Информацию об ориентации осцилляторов поглощения и люминесценции относительно молекулярных осей можно также получить из поляризационных характеристик люминесценции растянутых пленок с внедренными молекулами органических веществ. Между дихроизмом поглощения и степенью поляризации люминесценции существует связь, обусловленная единой природой поглощающих и излучающих центров.

При возбуждении анизотропной системы естественным светом за счет упорядоченности излучающих осцилляторов возникает частичная поляризация флуоресценции. Этот эффект называется

спонтанной поляризацией ($P_{сп}$). Спонтанная поляризация практически не зависит от длины волны возбуждающего света, что указывает на сохранение направления излучающих осцилляторов при возбуждении в различных областях спектра.

При возбуждении линейно-поляризованным светом анизотропия люминесценции ориентированных систем будет зависеть от взаимной ориентации электрического вектора возбуждающего света и оси преимущественной ориентации молекул. Это позволило Н. Д. Жевандрову [33] предложить два способа возбуждения систем, при которых поляризация возбуждающего света:

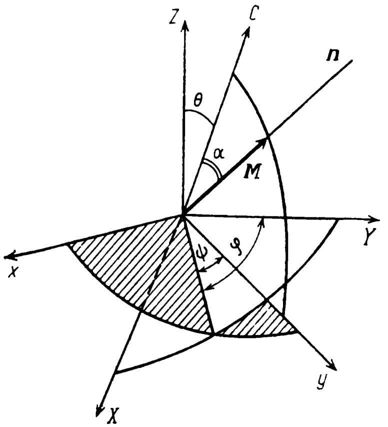


Рис. 54. Системы координат, связанные с полимерной пленкой (XYZ) и с внедренной молекулой (xyc)

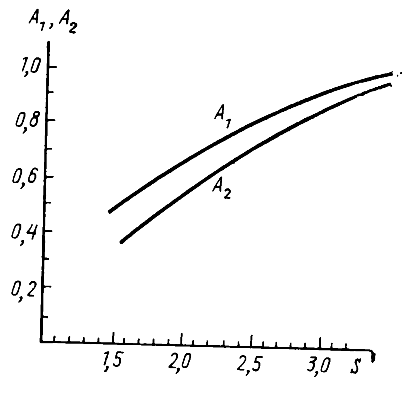


Рис. 55. Зависимости параметров A_1 и A_2 от фактора формы S

совпадает с осью ориентации ($P_{\parallel}$) или перпендикулярна к ней ($P_{\perp}$). Следует отметить, что использование ориентированных систем расширяет диапазон изменения степени поляризации от 1 до —1 в отличие от анизотропных систем, для которых поляризация меняется в диапазоне от 0,5 до —0,33 (рис. 44). Вследствие того что с помощью метода фотоселекции (изучения поляризационных спектров изотропных систем) можно определять ориентацию излучающего осциллятора относительно поглощающих осцилляторов, а с помощью дихроизма можно установить ориентацию поглощающих осцилляторов относительно молекулярных осей, степень поляризации люминесценции содержит информацию как об абсолютной ориентации осцилляторов, так и об их взаимной ориентации. Поэтому в совокупности с методом дихроизма поляризованная люминесценция ориентированных пленок открывает новые возможности определения как ориентации

электронных переходов, так и установления расположения молекул в анизотропных средах. Подобно случаю дихроизма существует несколько моделей для описания ориентации молекул. В общем случае степень поляризации определяется через пятнадцать независимых параметров [34], четыре из них характеризуют анизотропию осцилляторов поглощения и излучения, шесть — ориентацию относительно молекулярных осей, пять описывают ориентацию молекул.

В более простом случае используется однопараметрическая модель, в которой направления осей молекулярной системы равноправны. Для такой модели число параметров, определяющих ориентацию молекул, равно двум. Рассмотрим эту модель [35; 36]. На рис. 54 представлены системы координат, связанные с пленкой XYZ и с внедренной молекулой xyc (C — ось ориентации). Эти две системы связаны эйлеровыми углами θ, φ, ψ. При этом делаются следующие предположения: 1) ориентация внедренных молекул описывается одним углом θ; 2) моменты электронных переходов поглощения и люминесценции совпадают по направлению (на рис. 54 осциллятор, соответствующий моментам переходов (**M**) поглощения и испускания, совпадает с осью **n**). Тогда для степени поляризации излучения при параллельном ($P_{\parallel}$) и перпендикулярном ($P_{\perp}$) возбуждении можно получить соотношения [36]

$$P_{\parallel}=\frac{(5-14A_1+9A_2)-2\cos^2\alpha\,(7-48A_1+45A_2)+3\cos^4\alpha\,(3-30A_1+35A_2)}{(7-10A_1+3A_2)-2\cos^2\alpha\,(5-24A_1+15A_2)+\cos^4\alpha\,(3-30A_1+35A_2)}, \quad (2.3.5)$$

$$P_{\perp}=\frac{(5-2A_1+21A_2)+2\cos^2\alpha\,(1+66A_1-105A_2)+7\cos^4\alpha\,(3-30A_1+35A_2)}{(13+14A_1-3A_2)+2\cos^2\alpha\,(7-30A_1+15A_2)+\cos^4\alpha\,(3-30A_1+35A_2)}, \quad (2.3.6)$$

где A_1 и A_2 характеризуют степень упорядоченности молекул в пленке и называются параметрами ориентации. Они определяются с помощью следующих формул:

$$A_1=\overline{\cos^2\theta}=\int_0^{\pi} f(\theta)\cos_2\theta\sin\theta\,d\theta, \quad (2.3.7)$$

$$A_2=\overline{\cos^4\theta}=\int_0^{\pi} f(\theta)\cos^4\theta\sin\theta\,d\theta, \quad (2.3.8)$$

где $f(\theta)$ — нормированная функция распределения осей C внедренных молекул по углам θ. В случае упорядоченной системы $A_1=A_2=1$. При хаотическом распределении — $A_1=1/3$, $A_2=1/5$.

Эти параметры ориентации зависят от фактора формы S (от геометрических размеров молекул).

На рис. 55 представлены зависимости A_1 и A_2 от S. Из этих данных по найденному фактору S можно определить параметры ориентации A_1 и A_2. Затем с помощью выражений (2.3.1), (2.3.5) и (2.3.6), используя измеренные значения дихроизма и поляризации излучения, можно определить ориентации осцилляторов поглощения и люминесценции. На рис. 56 представлены

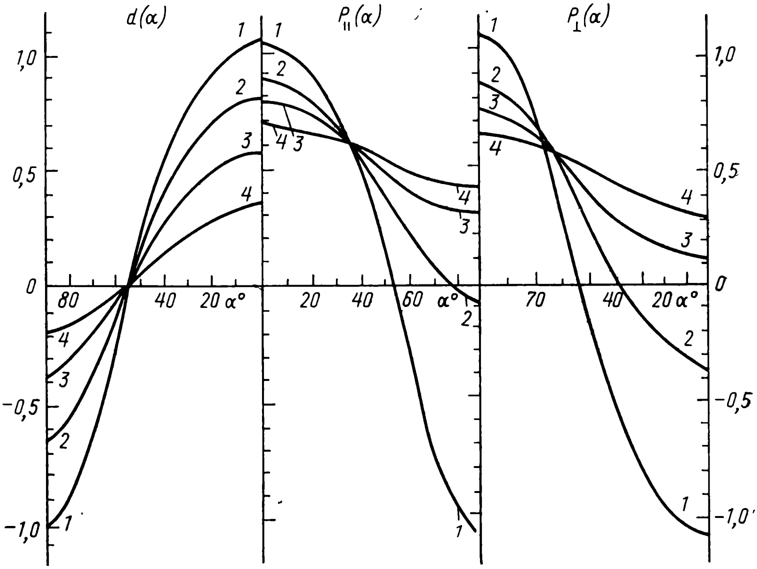


Рис. 56. Теоретические зависимости d, $P_{\parallel}$ и $P_{\perp}$ от угла α для различных степеней ориентации: $A_1=1{,}0$, $A_2=1{,}0$ (1); $A_1=0{,}8$, $A_2=0{,}68$ (2); $A_1=0{,}62$, $A_2=0{,}48$ (3); $A_1=0{,}5$, $A_2=0{,}35$ (4)

рассчитанные теоретические зависимости d, $P_{\parallel}$ и $P_{\perp}$ от угла α для различных степеней ориентации (различных A_1 и A_2). Из него видно, что степень поляризации при малой упорядоченности молекул всегда положительна (рис. 58, кривые 3, 4), в то время как дихроизм меняет свой знак при $\alpha \approx 55°$. Такое различие объясняется тем, что при возбуждении линейно-поляризованным светом увеличивается избирательность молекул к возбуждающему свету из-за их частичной упорядоченности (происходит так называемая «двойная селекция»). При увеличении упорядоченности молекулярной системы кривые $d(\alpha)$ и $P_{\parallel}(\alpha)$ сближаются. В случае полной ориентации ($A_1=A_2=1$) ход кривых $P_{\parallel}(\alpha)$ и $d(\alpha)$ одинаков. Кривая зависимости $P_{\perp}(\alpha)$ имеет обратный ход по сравнению с ходом кривой зависимости $P_{\parallel}(\alpha)$. Данные, пред-

ставленные на рис. 56, показывают преимущество поляризационных измерений ориентированных систем по сравнению с измерением дихроизма. Действительно, из него видно, что при $\alpha \approx 0$ степень поляризации люминесценции заметно превышает значение дихроизма, причем тем больше, чем ниже степень ориентации молекул. Таким образом, для реальных молекулярных систем с малой степенью ориентации и малыми значениями углов α поляризация люминесценции является сравнительно более чувствительным методом исследования.

Следует учитывать тот факт, что выражение d (2.3.1) содержит неопределенность (два параметра A_1 и α в одном уравнении). Если рассмотреть систему уравнений (2.3.1), (2.3.5), (2.3.6), оказывается, что эта система из трех уравнений содержит три неизвестные величины и неопределенность исчезает.

В качестве примера совместного использования данных по дихроизму поглощения и поляризации люминесценции приведем результаты исследований, выполненных для обнаружения скрытого электронного перехода в молекулах антрацена [36; 37]. Согласно теории в спектре поглощения антрацена должны проявляться три электронных состояния ${}^1L_a$, ${}^1L_b$, ${}^1B_b$, причем переход из ${}^1L_a$ поляризован вдоль короткой оси молекулы (ось y на рис. 57), ${}^1B_b$ — вдоль длинной оси (ось x). Согласно квантовохимическим расчетам переход из ${}^1L_b$ также должен быть поляризован вдоль длинной оси, но скрыт полосой интенсивного перехода из состояния ${}^1L_a$. Для выявления скрытого перехода необходимо увеличить концентрацию молекул, возбуждаемых до этого состояния, что можно сделать за счет их ориентации в пленке с таким расчетом, чтобы ось x была направлена вдоль направления растяжения. На рис. 57 представлены поляризационные спектры антрацена в нерастянутой (P) и растянутых ($P_{\parallel}$) и ($P_{\perp}$) пленках. Степень поляризации люминесценции антрацена в нерастянутой пленке принимает наибольшее значение в области 0—0-перехода, а затем с увеличением ν уменьшается. При перпендикулярном возбуждении ориентированной пленки величина $P_{\perp}(\nu_{возб})$ изменяется в зависимости от ν аналогично $P(\nu_{возб})$. Поляризационный спектр поглощения, полученный при парал-

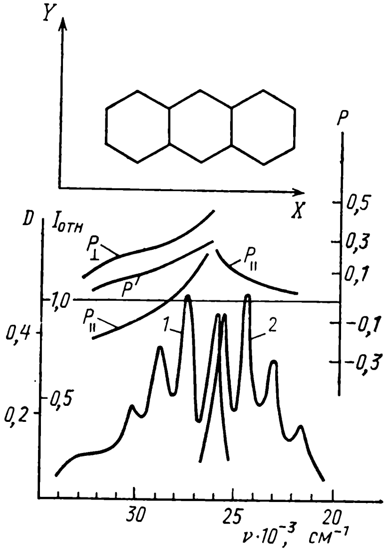


Рис. 57. Спектры поглощения (1), люминесценции (2) и поляризационные спектры антрацена в нерастянутой (P) и растянутых ($P_{\parallel}$) и ($P_{\perp}$) пленках ПВС

лельном возбуждении, заметно отличается от $P(\nu_{возб})$ и $P_{\perp}(\nu_{возб})$. По мере уменьшения частоты возбуждения степень поляризации свечения резко падает, а затем переходит в область отрицательных значений. Это указывает на то, что в коротковолновой полосе поглощения проявляется влияние скрытого перехода из ^1L_b-состояния на поляризационный спектр $P_{\parallel}(\nu_{возб})$. При этом спектральный ход степени поляризации $P_{\parallel}$ хорошо корректируется со спектральным ходом дихроизма d [37].

В заключение следует отметить, что анизотропия люминесценции частично ориентированных систем открывает возможности исследования не только электронных переходов, но и изучения структуры и степени анизотропности молекулярных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1951.
2. Wawilow S. J., Lewshin W. L.//Z. Phys. 1923. Bd 16, H. 2. S. 135.
3. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Физматгиз, 1959.
4. Левшин В. Л.//Журн. русского физ.-хим. о-ва. Ч. Физика. 1925. Т. 57. С. 283.
5. Perrin F.//Comptes rendus. 1925. V. 180. P. 581.
6. Jablonski A.//Z. Naturforsch. 1961. B. 16, N 1. P. 1.
7. Jablonski A.//Bull. Acad. pol. Sci. Ser. Sci. Phys., math. et astrom. 1979. V. 27, N 1. P. 1.
8. Дебай Д. Полярные молекулы. М.; Л.: ГИТИ, 1931.
9. Саржевский А. М., Севченко А. Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Минск, 1971.
10. Aliski R., Aliska M., Kawski A.//Zs. Naturforsch. 1981. B. 36a. P. 1158.
11. Вавилов С. И.//ДАН СССР. 1940. Т. 27, № 2. С. 112.
12. Севченко А. Н., Гуринович Г. П.//ДАН СССР. 1958. Т. 123, № 1. С. 60.
13. Саржевский А. М., Севченко А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1958. Т. 22, № 11. С. 1412.
14. Жевандров Н. Д.//Оптическая анизотропия и миграция энергии молекулярных кристаллов. М.: Наука, 1987.
15. Варфоломеева В. Н., Жевандров Н. Д. Кристаллография, 1968. Т. 13. С. 267.
16. Беликова Т. С., Варфоломеева В. Н., Жевандров Н. Д.//Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1965. Т. 29. С. 1326.
17. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 1. М., 1952. С. 157.
18. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.
19. Гуринович Г. П., Синяков Г. Н., Шульга А. М.//Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 12, вып. 4. С. 691.
20. Южаков В. И., Салецкий А. М.//Журн. прикл. спектроскопии, 1985. Т. 42, № 5. С. 762.
21. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978.
22. Гайсенок В. А., Саржевский А. М. Анизотропия поглощения и люминесценции многоатомных молекул. Минск: Изд-во Белорусск. ун-та, 1986.
23. Жевандров Н. Д. Поляризация света. М.: Наука, 1969.
24. Попов К. Р.//Оптика и спектр. 1973. Т. 36, № 6. С. 1046.
25. Смирнов Л. В.//Оптика и спектр. 1957. Т. 3, № 1. С. 123.
26. Norden B.//Chem. Scr. 1971. N 1. P. 145.

27. Yogev A., Margulies L., Mazw Y.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 8. N 2. P. 157.
28. Попов К. Р.//Оптика и спектр. 1975. Т. 39, № 2. С. 248.
29. Саржевский А. М.//ДАН БССР. 1961. Т. 5, вып. 6. С. 249.
30. Азаров В. Ю., Нурмухаметов Р. Н.//Оптика и спектр. 1980. Т. 48, № 4. С. 770.
31. Южаков В. И., Салецкий А. М., Наний И. В.//ЖФХ. 1984. Т. 58, № 4. С. 1024.
32. Зуауи А., Левшин Л. В., Салецкий А. М. Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах. Тезисы докл. Всесоюзн. конф. Ч. II. Томск, 1986. С. 114.
33. Жевандров Н. Д.//Труды ФИАН. 1955. Т. 6, № 1. С. 123.
34. Michl J., Thulstrup E. W.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 3999.
35. Marqulics L., Yogev. A.//Chem. Phys. 1978. V. 27, N 1. P. 89.
36. Азаров В. Ю., Нурмухаметов Р. Н., Стечкина Н. Б.//ДАН СССР. 1981. Т. 259, № 2. С. 336.
37. Липасова В. А., Нурмухаметов Р. Н., Хачатурова Г. Т.// //Оптика и спектр. 1977. Т. 41, № 5. С. 990.

ГЛАВА 3

ЗАКОНЫ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

§ 3.1. Длительность люминесценции

Одним из важных свойств люминесценции является различие ее длительности у разных излучающих систем. Длительность свечения вещества обычно представляет собой средний промежуток времени, в течение которого молекулы остаются в возбужденном состоянии. Рассмотрим невозбужденный (1) и возбужденный (2) уровни энергии какой-либо люминесцирующей системы. Пусть в результате поглощения возбуждающего света на верхний уровень (2) перешло некоторое число молекул. В момент времени $t=0$ возбуждение прекращается и на уровне (2) остается N_2 молекул. Рассмотрим убыль возбужденных молекул на верхнем уровне за счет перехода $2\to1$ за период времени от t до $t+dt$. Допустим вначале, что в рассматриваемой системе отсутствуют безызлучательные переходы. В этом случае число излучательных переходов за время от t до $t+dt$ равно $N_2A_{21}dt$, где A_{21} — коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода $2\to1$ (§ 1.3). С учетом этого уменьшение числа молекул в возбужденном состоянии за время dt будет равно

$$dN_{21}(t)=-A_{21}N_2(t)dt, \qquad (3.1.1)$$

где $N_2(t)$ — заселенность уровня (2) в момент времени t.

Выражение (3.1.1) в случае сложной молекулярной системы описывает убыль молекул на низшем колебательном уровне верхнего электронного состояния за счет перехода на нижний колебательный уровень основного электронного состояния (0—0-переход). Для реальной молекулярной системы уменьшение заселенности $N_2(t)$ уровня (2) будет происходить не только за счет 0—

0-переходов, но и в результате других переходов с рассматриваемого верхнего уровня на разные колебательные уровни основного электронного состояния. Тогда полная убыль молекул $dN_2(t)$ за счет всех возможных переходов с данного возбужденного уровня на все ниже расположенные электронно-колебательные уровни может быть определена как

$$dN_2(t) = -\Sigma dN_{21}(t) = -N_2(t)dt\Sigma A_{21}. \quad (3.1.2)$$

Если обозначить полную вероятность спонтанных переходов с верхнего электронного уровня на все колебательные уровни основного состояния через

$$A = \Sigma A_{21}, \quad (3.1.3)$$

то для $dN_2(t)$ получим уравнение

$$dN_2(t) = -AN_2(t)dt. \quad (3.1.4)$$

Интегрируя его, получим

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-At}. \quad (3.1.5)$$

Из уравнения (3.1.5) видно, что число молекул в возбужденном состоянии убывает со временем по экспоненциальному закону и становится равным нулю только спустя весьма продолжи-

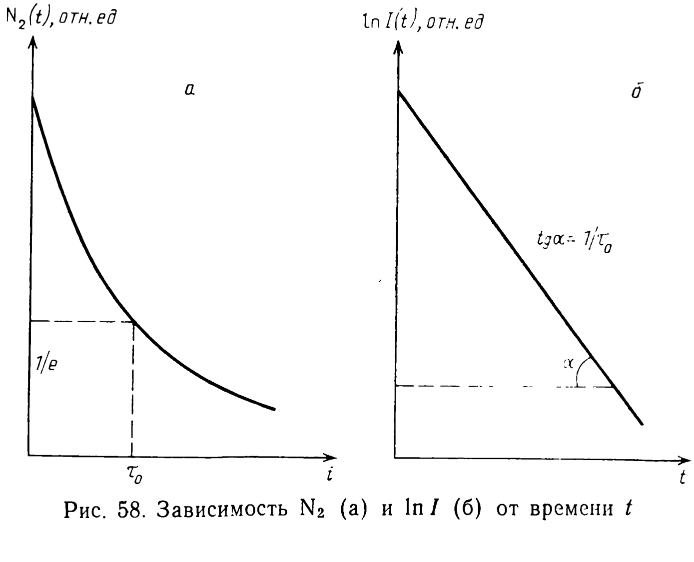


Рис. 58. Зависимость N_2 (а) и $\ln I$ (б) от времени t

тельное время. Такое изменение заселенности верхнего уровня (2) во времени связано с тем, что разные молекулы осуществляют акт испускания в разные моменты времени и, следовательно, находятся в возбужденном состоянии различное время. На рис. 58, а показано изменение числа возбужденных молекул со

временем. Определим среднюю продолжительность нахождения исследуемых молекул в возбужденном состоянии [1]. Время, в течение которого молекулы, испустившие фотоны в период от t до $t+dt$, находились в возбужденном состоянии, будем считать равным t. Число таких молекул может быть определно из (3.1.4) и (3.1.5):

$$dN_2(t) = -AN_2(0)e^{-At}dt. \tag{3.1.6}$$

Из (3.1.6) можно установить отношение числа молекул, испустивших фотоны в период времени $t+dt$, к начальному числу возбужденных молекул

$$\frac{dN_2(t)}{N_2(0)} = Ae^{-At}\,dt. \tag{3.1.7}$$

Среднюю продолжительность пребывания молекул в возбужденном состоянии можно найти, умножая (3.1.7) на t и затем интегрируя его по t от 0 до ∞. В результате получаем

$$\bar{t} = \int\limits_0^\infty tAe^{-At}\,dt = \frac{1}{A}\int\limits_0^\infty Ate^{-At}(dAt) = \frac{1}{A} = \tau_0. \tag{3.1.8}$$

Время $\tau_0=\bar{t}$ называется средней длительностью возбужденного состояния или просто длительностью возбужденного состояния. Она равна среднему времени пребывания молекул в возбужденном состоянии и обратно пропорциональна вероятности излучательного перехода.

Длительность возбужденного состояния можно определить и иным путем. Для характеристики зависимости $N_2(t)$ (см. рис. 58, а) введем время τ_0, в течение которого число возбужденных частиц уменьшается в e раз. Это время легко находится из уравнения (3.1.5):

$$N_2(\tau) = N_2(0)e^{-A\tau} = \frac{N_2(0)}{e}, \tag{3.1.9}$$

откуда

$$\tau = \frac{1}{A}. \tag{3.1.10}$$

Зная закон изменения числа возбужденных молекул со временем, легко найти изменения интенсивности люминесценции на частоте ν. Действительно, так как согласно (1.3.16) интенсивность свечения пропорциональна N_2, A и $h\nu$, то при стационарном возбуждении интенсивность люминесценции будет определяться как

$$I(0) = AN_2(0)h\nu. \tag{3.1.11}$$

После выключения возбуждающего света изменение числа возбужденных молекул со временем будет определяться уравне-

нием (3.1.5). Уменьшение интенсивности люминесценции в этом случае описывается соотношением

$$I(t) = AN_2(t)h\nu = AN_2(0)e^{-At}h\nu = I(0)e^{-t/\tau_0}. \qquad (3.1.12)$$

Выражение (3.1.12) описывает закон затухания люминесценции.

Среднюю длительность свечения, или длительность люминесценции, можно представить в виде

$$\bar{t} = \int_0^\infty tI(t)\,dt \Big/ \int_0^\infty I(t)\,dt. \qquad (3.1.13)$$

Если подставить (3.1.12) в (3.1.13), то оказывается, что $\bar{t}=\tau_0$, т. е. средняя длительность люминесценции совпадает со средней длительностью возбужденного состояния и равна времени, в течение которого интенсивность люминесценции уменьшается в e раз (2,72 раза). Имея это в виду, среднее время жизни люминесценции можно определить из наклона кривой $\ln I(t)$ к оси t (рис. 58, б).

Мы рассмотрели закон затухания люминесценции только для случая, когда происходят переходы с излучением света. Однако в реальных условиях для большинства люминесцирующих систем одновременно получают развитие и безызлучательные переходы. Рассмотрим влияние таких переходов на длительность возбужденных состояний и на затухание люминесценции молекул [1; 2]. Обозначим вероятность безызлучательных переходов с возбужденного электронного состояния на различные колебательные уровни основного невозбужденного электронного состояния через d. Тогда после выключения возбуждающего света убыль возбужденных молекул на уровне (2) за счет безызлучательных переходов за время от t до $t+dt$ будет равна

$$dN_2^d(t) = -dN_2(t)dt, \qquad (3.1.14)$$

где символ d означает безызлучательный переход.

Полная убыль числа молекул на уровне (2) за счет как безызлучательных, так и излучательных переходов согласно (3.1.4) и (3.1.14) определяется уравнением

$$dN_2(t) = (A+d)N_2(t)dt. \qquad (3.1.15)$$

Интегрируя это выражение, получаем

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-(A+d)t} = N_2(0)e^{-t/\tau_{фл}}. \qquad (3.1.16)$$

Из полученного соотношения видно, что заселенность возбужденных уровней при наличии безызлучательных переходов убывает со временем по экспоненциальному закону. Длительность возбужденного состояния ($\tau_{фл}$) в этом случае равна

$$\tau_{фл} = 1/(A+d). \qquad (3.1.17)$$

По аналогии с (3.1.12) можно записать закон затухания люминесценции с учетом безызлучательных переходов:

$$I(t) = I(0)e^{-(A+d)t} = I(0)e^{-t/\tau_{фл}}. \qquad (3.1.18)$$

Из (3.1.18) следует, что чем больше вероятность безызлучательных переходов, тем быстрее затухает люминесценция, хотя сами эти переходы не сопровождаются испусканием света. В качестве примера в табл. 4 представлены значения $\tau_{фл}$ для ряда люминесцирующих соединений.

Таблица 4

Средняя длительность жизни возбужденных состояний молекул некоторых соединений

Соединение	Растворитель	$\tau_{фл}$, нс	Литература
9-Аминоакридин	этанол	15,2	[4]
Антрацен	гексан	5,75	[5]
Альбумин сыворотки	вода	4,5	[3]
Флуоресцеин	0,1 н. NaOH	4,5	[4]
Профлавин	вода	4,5	[3]
Антрацен	бензол	4,26	[4]
Рибофлавин	вода	4,2	[3]
Родамин 6Ж	этанол	4,2	[6]
	вода	3,9	[3]
Индол	вода	2,7	[3]
Триптофан	вода	2,6	[3]
Акридиновый оранжевый	вода	2,0	[3]

Длительность люминесценции непосредственно связана с ее квантовым выходом. Действительно, квантовый выход люминесценции есть отношение числа излученных квантов к числу квантов, поглощенных при стационарном режиме возбуждения (§ 1.7). Определим это отношение. Пусть N — общее число молекул в единице объема. Тогда, если вероятность перехода $1 \rightarrow 2$ с поглощением света равна b, то для числа молекул в первом N_1 и во втором N_2 состояниях можно записать [2]

$$N_2 = bN/(b+A+d), \quad N_1 = N(A+d)/(b+A+d). \qquad (3.1.19)$$

За некоторый промежуток времени Δt будет поглощено $N_1\Delta t$ возбуждающих квантов, за это же время произойдет излучение $AN_2\Delta t$ квантов. Тогда с учетом (3.1.19) для квантового выхода люминесценции можно записать

$$B_{кв} = \frac{bN_2\Delta t}{AN_1\Delta t} = \frac{b(A+d)NA(b+A+d)}{(b+A+d)bN(A+d)} = \frac{A}{A+d}. \qquad (3.1.20)$$

Соотношение (3.1.20) вытекает также из ранее полученных зависимостей. Пусть в момент времени $t=0$ на возбужденном уровне 2 находится N_2 молекул. После выключения возбуждающего света число молекул в возбужденном состоянии за счет

излучательных и безызлучательных переходов будет уменьшаться. За время от t до $t+dt$ системой будет излучено

$$dN_2=AN_2(t)dt \qquad (3.1.21)$$

квантов люминесценции.

Общее число квантов, испустившихся за период от $t=0$ до $t=\infty$, может быть определено путем интегрирования выражения (3.1.21):

$$\int_0^\infty dN_2=\int_0^\infty AN_2(t)\,dt=\int_0^\infty AN_2(0)e^{-(A+d)}dt=\frac{A}{A+d}N_2(0). \qquad (3.1.22)$$

Отношение числа излученных квантов к числу квантов, возбуждающих излучение, и определит квантовый выход люминесценции. Нормируя выражение (3.1.22) на число возбуждающих квантов, получим выражение, аналогичное (3.1.20).

Таблица 5

Значения квантового выхода $B_{кв}$ и среднего времени возбужденного состояния $\tau_{фл}$ эритрозина в различных растворителях [7]

Растворитель	$B_{кв}$	$\tau_{фл}$(нс)
Ацетонитрил . . .	0,33	1,68
Изопропанол . . .	0,13	0,82
Пропанол	0,09	0,47
Бутанол	0,06	0,34
Глицерин	0,05	0,211

Из приведенных формул видно, что квантовый выход люминесценции будет равен единице только при полном отсутствии безызлучательных переходов. Если $d\neq0$, то $B_{кв}$ меньше единицы. Если же $d\gg A$, то $B_{кв}$ близок к нулю и люминесценция практически не наблюдается. Вследствие того что $A+d=\tau_{фл}$, с учетом (3.1.20) можно записать

$$\tau_{фл}=B_{кв}/A. \qquad (3.1.23)$$

Следовательно, между квантовым выходом и средней длительностью люминесценции наблюдается линейная зависимость. В качестве примера в табл. 5 приведены значения $B_{кв}$ и $\tau_{фл}$ для красителя эритрозина в различных растворителях [7].

§ 3.2. Кинетика затухания анизотропии излучения

Выше уже отмечалось, что главной причиной деполяризации флуоресценции молекул является их вращательная диффузия. Этот вид деполяризации описывается формулой Левшина — Перрена. Однако ее использование позволяет интерпретировать только данные, полученные путем изучения стационарной анизотропии люминесценции. Определение же кинетики затухания анизотропии дает прямую информацию о диффузном движении люминесцирующих молекул. Кинетику анизотропии можно измерять непосредственно после прекращения возбуждающего импульса. Рассмотрим молекулы, имеющие ось симметрии. Для та-

ких идеальных систем затухание анизотропии излучения подчиняется экспоненциальному закону

$$r(t)=r_0 e^{-t/\tau_{вр}}, \qquad (3.2.1)$$

где $\tau_{вр}$ — среднее время вращательной релаксации молекул, которое зависит от вязкости среды, температуры и объема молекулы. Затухание интенсивности люминесценции также подчиняется экспоненциальному закону (§ 3.1)

$$I(t)=I_0 e^{-t/\tau_{фл}}. \qquad (3.2.2)$$

Выше было показано, что степень анизотропии в любой момент времени может быть определена из соотношения

$$r(t)=(I_{\parallel}(t)-I_{\perp}(t))/(I_{\parallel}(t)+2I_{\perp}(t)). \qquad (3.2.3)$$

Для анализа кинетики анизотропии излучения необходимо рассмотреть отдельно члены $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ формулы (3.2.3) и связь их временных зависимостей с кинетикой затухания люминесценции $I(t)$, которая может быть определена из соотношения

$$I(t)=I_{\parallel}(t)+2I_{\perp}(t). \qquad (3.2.4)$$

Из (3.2.4) легко определить $I_{\parallel}(t)$ как функцию $I(t)$ и $I_{\perp}(t)$. Подставляя найденные значения $I_{\parallel}(t)$ в (3.2.3), получаем следующее соотношение:

$$I_{\perp}(t)=1/3I(t)[1-r(t)]. \qquad (3.2.5)$$

С учетом (3.2.1) и (3.2.2) запишем

$$I_{\perp}(t)=\exp(-t/\tau_{фл})\cdot[1-r_0\exp(-t/\tau_{вр})]; \qquad (3.2.6)$$

тем же путем можно получить и выражение для $I_{\parallel}(t)$:

$$I_{\parallel}(t)=\exp(-t/\tau_{фл})[1+2r_0\exp(-t/\tau_{вр})]. \qquad (3.2.7)$$

Из уравнений (3.2.6) и (3.2.7) видно, что затухание анизотропии флуоресценции не зависит от затухания интенсивности флуоресценции. Иными словами, зависимость $I(t)$ характеризуется $\tau_{фл}$, а $r(t)$ зависит только от $\tau_{вр}$. Такое разделение невозможно при стационарных измерениях. Действительно, рассмотрим зависимости $I_{\perp}(t)$ и $I_{\parallel}(t)$ только от $\tau_{вр}$ (рис. 59). Как видно на рис. 59, если в начальный период различие в интенсивностях $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ значительно, то при больших временах благодаря диффузии $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ имеют близкие скорости затухания. Если же ввести в рассмотрение и затухание люминесценции (рис. 60), то первоначальная разница интенсивностей $I_{\parallel}(t)$ (кривая 2) и $I_{\perp}(t)$ (кривая 3) исчезает вследствие не только вращательной диффузии молекул, но и общего затухания люминесценции. Если предположить, что $r_0>0$, то в момент времени $t=0$ $I_{\parallel}>I_{\perp}$. Как видно

из рис. 60, начальная скорость затухания $I_{\parallel}(t)$ превышает скорость затухания $I_{\perp}(t)$, в то время как скорость падения $I_{\perp}(t)$ меньше соответствующей величины для $I(t)$ (кривая 1). Такое положение связано с тем, что в этот период времени происходит переход ориентации вращения молекул от параллельной электрическому вектору возбуждающего света к перпендикулярной. При больших временах вследствие выравнивания $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$

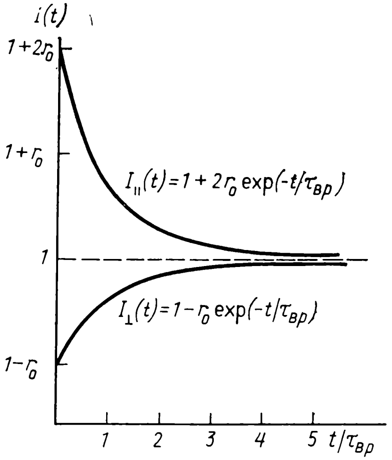


Рис. 59. Идеализированное представление затухания $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ в зависимости от времени t (в относительных единицах)

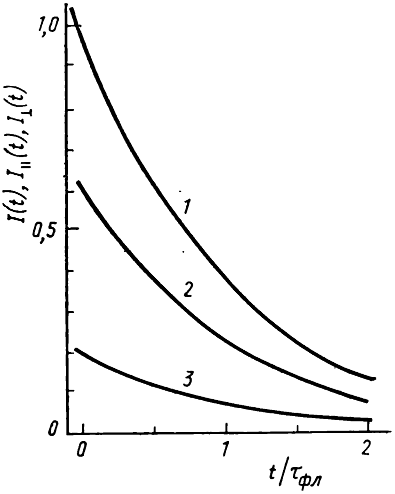


Рис. 60. Зависимость I (1), $I_{\parallel}$ (2) и $I_{\perp}$ (3) от приведенного времени $t/\tau_{фл}$ ($\tau_{фл}$ — время затухания люминесценции)

благодаря вращательной диффузии молекул (рис. 59) практически наблюдается совпадение скоростей затухания $I(t)$, $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ (рис. 60).

Часто для установления времени вращательной релаксации кинетику анизотропии представляют в логарифмическом масштабе [8]. На рис. 61 представлена зависимость $\ln I$ от времени t (кривая 1). Вследствие того, что для экспоненциального затухания анизотропии график $\ln A(t)$ линеен, по углу его наклона можно определить $\tau_{вр}$ (рис. 61). Иногда при этом рассматривают зависимость

$$A(t) = I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t) = I_0 r_0 \exp\left[-t\left(\frac{1}{\tau_{фл}} + \frac{1}{\tau_{вр}}\right)\right]. \qquad (3.2.8)$$

На рис. 61 представлена зависимость $\ln A(t)$. Из него видно, что разность $I_{\parallel}(t)-I_{\perp}(t)$ (кривая 2) убывает быстрее, чем $I_{\parallel}(t)$ (кривая 3) и $I_{\perp}(t)$ (кривая 4). Это объясняется тем, что указанная

разность уменьшается не только вследствие общего затухания ($\tau_{фл}^{-1}$), но и в результате ее дополнительного затухания анизотропии ($\tau_{вр}^{-1}$).

Кинетику затухания анизотропии можно представить и в ином виде — в зависимости от угла поворота φ молекулы в возбужденном состоянии в различные промежутки времени. Для любого момента времени согласно (2.2.11)

$$r(t)=r_0((3\cos^2\varphi-1)/2). \qquad (3.2.9)$$

Если вращения нет, то $\varphi=0$ и $r=r_0$. Анизотропия равна нулю, когда $\varphi=54{,}7°$. Представляя анизотропию как $r(t)/r_0$, можно оценить величину угла φ в каждый момент времени t. На рис. 62 представлены зависимость $r(t)/r_0$ от времени и рассчитанные с помощью формулы (3.2.9) значения угла φ в разные моменты времени [8]. В начальный момент времени молекулы (их дипольные моменты) распределены симметрично вокруг оси z (рис. 62). В этот момент времени вероятность поглощения пропорциональна $\cos^2\theta$, (θ — угол, образующийся направлением диполя поглощения с осью z). В последующие промежутки времени происходит перераспределение возбужденных молекул за счет диффузионного вращения. В результате этого процесса наблюдается расширение распределения молекул (их дипольных моментов) относительно оси z (увеличение угла θ на величину φ, определяемую с помощью выражения (3.2.9)). При этом в любой промежуток времени t отношение $r(t)/r_0$ будет соответствовать среднему углу, определяемому из уравнения (3.2.9). Так, если в момент времени $t=0{,}1\tau_{вр}$ молекула поворачивается в среде на средний угол 14,6°, при $t=\tau_{вр}$ — на угол 40,5°, при $t=2\tau_{вр}$ величина этого угла равна 48,4°, а при $\varphi=54{,}7°$ наблюдается уже полная деполяризация свечения (рис. 62). Таким образом, исследуя затухание анизотропии излучения, можно получить информацию как о временах вращательной релаксации, так и об угловых смещениях молекул за счет их вращательной диффузии.

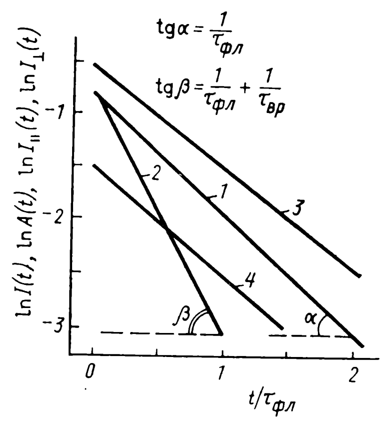


Рис. 61. Зависимость $\ln I$ (1), $\ln A=I_{\parallel}-I_{\perp}$ (2), $\ln I_{\parallel}$ (3) и $\ln I_{\perp}$ (4) от времени $t/\tau_{фл}$ ($\tau_{фл}$ — время затухания люминесценции)

На практике чаще всего приходится иметь дело с гетерогенными люминесцирующими системами. В связи с этим представляет интерес рассмотреть кинетику затухания анизотропии люминесценции смеси различных молекул. Пусть имеется система,

состоящая из двух типов молекул. Кинетика затухания ее свечения описывается следующим выражением:

$$I(t)=a_1\exp(-t/\tau_1)+a_2\exp(-t/\tau_2), \tag{3.2.10}$$

где τ_1 и τ_2 — средние времена затухания компонент системы, a_1 и a_2 — предэкспоненциальные коэффициенты, определяющие от-

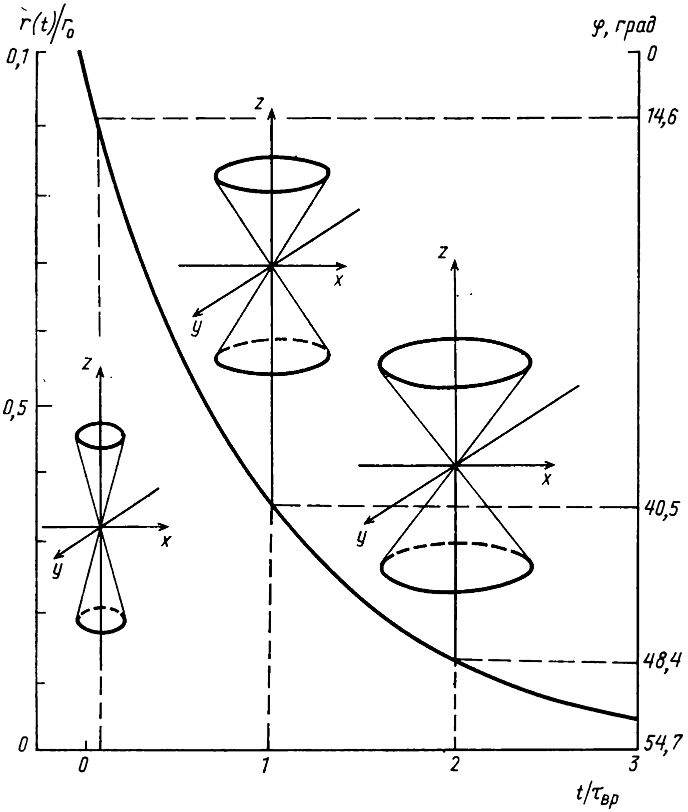


Рис. 62. Зависимость деполяризации люминесценции $r(t)/r_0$ и угла φ поворота молекулы в возбужденном состоянии от времени ($\tau_{вр}$ — время вращательной релаксации)

носительный вклад в суммарную кривую затухания компонент с временем затухания τ_1 и τ_2 соответственно. Доля вклада каждой компоненты системы в момент времени t может быть определена как

$$f_i(t)=a_i\exp(-t/\tau_i)/I(t), \tag{3.2.11}$$

где $i=1, 2$.

Тогда, используя закон аддитивности анизотропии люминесценции (§ 2.1), можно записать

$$r(t)=\frac{r_1(t)\,a_1\exp(-t/\tau_1)+r_2(t)\,a_2\exp(-t/\tau_2)}{a_1\exp(-t/\tau_1)+a_2\exp(-t/\tau_2)}. \qquad (3.2.12)$$

Из всего сказанного выше следует, что кинетика затухания анизотропии люминесценции может давать дополнительную информацию о структуре люминесцирующих систем.

§ 3.3. Мгновенные спектры люминесценции

При рассмотрении кинетики затухания свечения предполагалось, что каждая люминесцирующая молекула характеризуется временем жизни, не зависящим от длины волны испускания. В реальных же системах существует множество случаев, когда это условие не выполняется. В большинстве случаев в зависимости от времени после возбуждения наблюдаются смещения спектров флуоресценции. Поэтому для полного описания физических и химических процессов, протекающих в люминесцирующих системах, необходима их регистрация. Одним из методов такой регистрации является представление спектров люминесценции с временным разрешением. Такие спектры получили название мгновенных спектров люминесценции. Иными словами, мгновенные спектры люминесценции — это спектры излучения, получаемые в разные промежутки времени после возбуждения.

Существует два способа получения мгновенных спектров люминесценции. Первый способ — это непосредственная регистрация спектров свечения в фиксированные промежутки времени после окончания импульса возбуждения. Пусть кривая затухания люминесценции на какой-либо фиксированной длине волны излучения представляет собой зависимость, представленную на рис. 63, а. На рисунке t_0 — время окончания возбуждающего импульса. Тогда, фиксируя временную задержку относительно t_0, проводится наблюдение спектра люминесценции путем сканирования приемника по длинам волн. Допустим, мы зафиксировали времена задержки t_1, t_2, t_3 (рис. 63, а). На рис. 63, б представлены спектры люминесценции в фиксированные промежутки времени t_1, t_2, t_3, которые отличаются положением своего максимума λ_1, λ_2, λ_3. С увеличением времени между моментом возбуждения и наблюдения люминесценции ее интенсивность падает $I_1>I_2>I_3$ (рис. 63, б). Это связано с тем, что происходит уменьшение заселенности возбужденного состояния молекул. При временах фиксации спектров люминесценции, много больших $\tau_{фл}$, интенсивность свечения становится совсем малой, что осложняет ее регистрацию. Зависящие от времени спектральные сдвиги наиболее четко выражены при сравнении нормированных спектров люминесценции. Поэтому обычно мгновенные спектры люминесценции представляют в нормированном виде с указанием про-

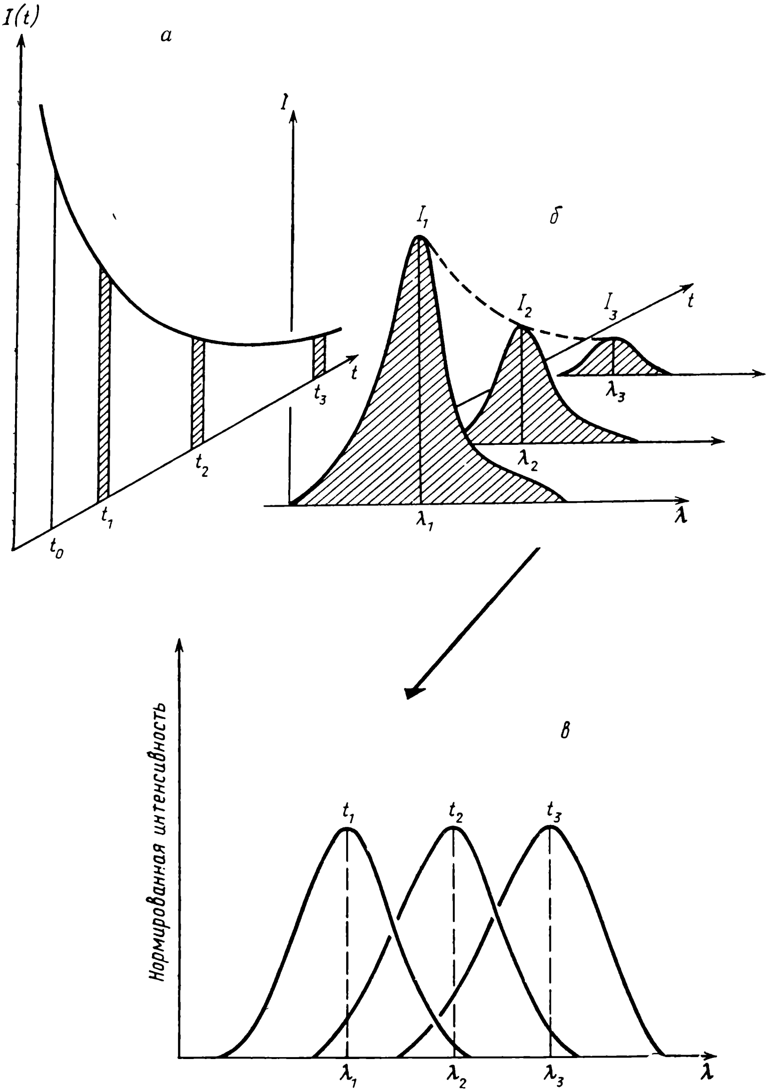


Рис. 63. Мгновенные спектры люминесценции: а) зависимость интенсивности флуоресценции $I(t)$; б) спектры флуоресценции в фиксированные промежутки времени t_1, t_2 и t_3; в) нормированные мгновенные спектры флуоресценции в фиксированные промежутки времени t_1, t_2, t_3

межутков времени их регистрации (рис. 63, в). В качестве примера на рис. 64 представлены мгновенные спектры люминесценции 3-аминофталимида в поливиниловом спирте при возбуждении длиной волны 337 нм [9]. Моменты регистрации спектров отмечены на рисунке.

Второй метод получения мгновенных спектров люминесценции расчетный и заключается в следующем. Производится запись кривых затухания флуоресценции $I_{экс}(t)$ при определенных длинах волн, выбираемых на разных участках спектра (обычно спектр разбивается на равные промежутки длин волн $\Delta\lambda$). Истинная кривая затухания флуоресценции $I_{ист}(t)$ может быть получена только при возбуждении бесконечно коротким световым импульсом и регистрацией приемником, имеющим бесконечно малое временное разрешение. Однако в реальных приборах такая ситуация не реализуется. Поэтому приходится проводить определение $I_{ист}(t)$ для каждой длины волны. Истинная кривая затухания люминесценции может быть определена из уравнения [10]

$$I_{эксп}(t) = \int_0^t I_{ист}(t-t')\,G(t')\,dt, \tag{3.3.1}$$

где $G(t')$ — аппаратная функция прибора, которая может быть представлена в виде

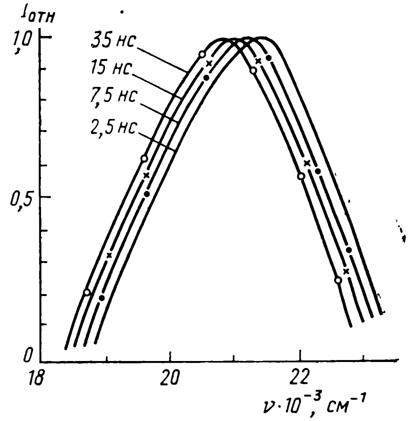


Рис. 64. Мгновенные спектры люминесценции 3-аминофталимида в поливиниловом спирте ($\lambda_в = 337$ нм). Моменты регистрации обозначены цифрами (в нс) около соответствующих кривых

$$G(t) = E(\lambda_{возб},\ t)\,H(\lambda_{набл}, t)\,K(t), \tag{3.3.2}$$

где $E(\lambda_{возб}, t)$ — функция распределения светового излучения импульсного источника ($\lambda_{возб}$ — длина волны возбуждающего света), $H(\lambda_{набл}, t)$ — спектральная чувствительность фотоприемника ($\lambda_{набл}$ — длина волны наблюдения люминесценции), $K(t)$ — переходная характеристика электронных блоков.

После построения истинных кривых затухания люминесценции для определенных длин волн изображают спектры излучения в любой момент времени после возбуждения. Затем производят нормировку полученных спектров люминесценции. Получение мгновенных спектров таким методом требует весьма трудоемких вычислений, для которых необходимы автоматизация экспериментальных установок и применение ЭВМ. Однако, несмотря на сложность расчетов, этот метод позволяет получать полную информацию о процессах, происходящих в молекулах в возбужденном состоянии. При этом использование ЭВМ делает возможным построение «трехмерной» картины изменений интенсивности люминесценции $I(\lambda, t)$, происходящих после прекращения возбуж-

дающего импульса. В качестве примера на рис. 65 представлена зависимость интенсивности люминесценции 2-*п*-толуидинил-6-нафталинсульфоновой кислоты от времени и волнового числа [11]. Из него видно, что флуоресценция при волновом числе $25{,}64 \times \times 10^3$ см$^{-1}$ затухает быстрее, чем при его значении $18{,}87 \cdot 10^3$ см$^{-1}$. Виден также начальный рост интенсивности при волновом числе $18{,}87 \cdot 10^3$ см.

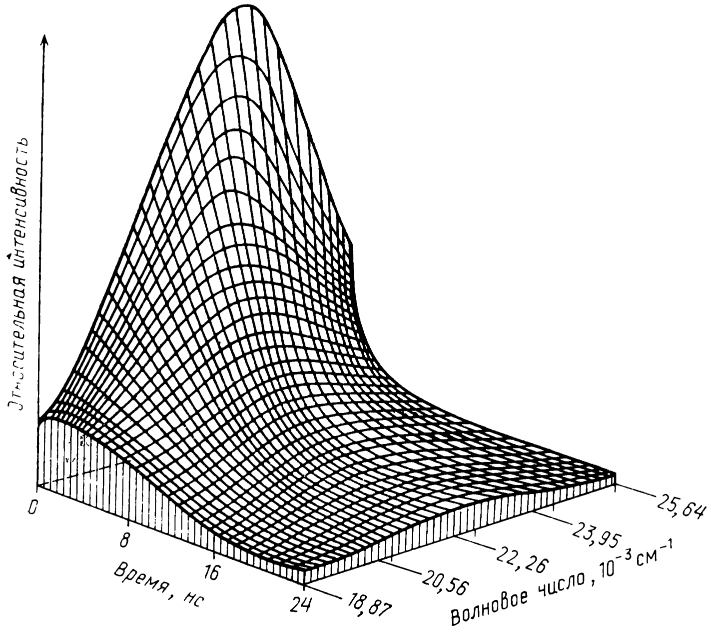


Рис. 65. Зависимость интенсивности люминесценции 2-*п*-толуидинил-6-нафталинсульфоновой кислоты от времени и волнового числа

Мгновенные спектры люминесценции имеют большое информативное значение, так как позволяют обнаружить:

1) одновременное существование нескольких типов возбужденных молекул, отличающихся кинетическими и спектральными характеристиками;

2) зависящее от времени влияние окружающей среды на энергетические уровни люминесцирующих молекул и релаксацию различных полярных группировок в возбужденном состоянии;

3) процессы внутримолекулярного и межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения. В последнем случае возможно наблюдение нарастания и затухания флуоресценции молекул, возбужденных за счет переноса энергии возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисевич Н. А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Минск: Наука и техника, 1967.
2. Степанов Б. И. Люминесценция сложных молекул. Минск, 1956.
3. Chen R. F., Yurek G. G., Allexanden N.//Science. 1967. V. 156. P. 949.
4. Ware W. R., Baldwin B. A.//J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 1703.
5. Ware W. R., Baldwin B. A.//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1194.
6. Журавлев С. В., Пономарев А. Н., Салецкий А. М., Южаков В. И.//Оптика и спектр. 1986. Т. 60, № 5. С. 964.
7. Салецкий А. М., Шекунов В. А., Южаков В. И.//Теор. и экспер. химия. 1986. № 2. С. 196.
8. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
9. Рубинов А. Н., Томин В. И. Лазерная кинетическая спектроскопия сольватированных молекул красителей. 1982. Препринт ИФ АН БССР № 264.
10. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т. 2. М.: Мир, 1985.
11. Easten J. H., De Toma R. P., Brand L.//Biophys. J. 1976. V. 16. P. 571.

ГЛАВА 4

ДЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ СВЕЧЕНИЯ

§ 4.1. Условие возникновения фосфоресценции. Внутренняя и интеркомбинационная конверсия

Выше уже отмечалось, что время между актом поглощения кванта возбуждающего света и излучением флуоресценции составляет $\sim 10^{-7}-10^{-10}$ с. Вместе с тем при определенных условиях (вязкие растворы, низкие температуры) возникает новое свечение, которое, в отличие от флуоресценции высвечивается за время $\sim 10^{-4}-10^{2}$ с.

В первых работах по изучению длительных процессов свечения, проведенных С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным, было обнаружено существование двух видов такого свечения [1]. Первый, спектрально совпадающий со спектром флуоресценции, получил название замедленной флуоресценции (ЗФ). Спектр второго вида длительного свечения, имеющий иную форму и сдвинутый в длинноволновую область по отношению к спектру флуоресценции, получил название фосфоресценции.

Первая попытка теоретического описания процессов длительного свечения была предпринята Яблонским [2]. Согласно предложенной им схеме предполагалось, что кроме основного и возбужденного состояний у молекул существует третье метастабильное, так называемое P-состояние. В рамках этой модели удавалось объяснить наблюдаемые явления длительного послесвечения, однако природа метастабильного P-состояния долго оставалась неустановленной.

Впервые представление о триплетной природе метастабильных уровней было выдвинуто Льюисом [3] и А. Н. Терениным [4]. Однако следует отметить, что хотя в работе [3] авторы и склонялись к гипотезе триплетного состояния, но при этом исходили лишь из химических представлений, а не из анализа электронного строения молекул. В своей же классической работе [4] А. Н. Теренин указал на главное обстоятельство — возможность неодинакового направления спинов на различных молекулярных орбиталях. При этом им было введено простое обозначение электронных переходов с участием метастабильного уровня:

$$S_0[\uparrow\downarrow]+h\nu\rightarrow S_1[\uparrow][\downarrow]\rightarrow T[\uparrow][\uparrow]\rightarrow S_0[\uparrow\downarrow]+h\nu_{фос}, \qquad (4.1.1)$$

где стрелками указано направление спинов, квадратные скобки символизируют молекулярные орбитали, S_0 и S_1 — соответственно синглетные основное и возбужденное состояния, T — триплетное состояние молекулы, стрелками показана ориентация спиновых моментов.

Рассмотрим современные представления о природе триплетного состояния молекул.

Основное состояние почти всех молекул с четным числом электронов таково, что молекулярные орбитали заполнены парами электронов. Согласно принципу Паули, электроны, занимающие одну и ту же орбиталь, имеют противоположно направленные спины и, следовательно, результирующее спиновое квантовое число молекул в основном состоянии равно нулю. Однако, когда при поглощении кванта света один из электронов переходит на верхнюю орбиталь, его спин может оказаться ориентированным либо в том же, либо в противоположном направлении, что и у оставшегося на нижней орбитали электрона. В первом случае («параллельная ориентация») результирующее спиновое квантовое число $S={}^1/_2+{}^1/_2=1$, и если система находится в магнитном поле (внешнем или внутреннем, создаваемом орбитальным движением электронов молекулы), проекция спина может принимать три значения: +1, 0, −1. Эти три значения спинового квантового числа соответствуют разным энергиям, и поэтому говорят, что молекула находится в триплетном (тройном) состоянии. Степень расщепления трех компонент триплета в отсутствие внешнего магнитного поля определяется взаимодействием спинового и орбитального движения, которое, в свою очередь, зависит от масс атомов, составляющих молекулу. Мультиплетность состояния равна $J=2S+1$. Следовательно, мультиплетность основного состояния большинства молекул с четным числом электронов равна 1, т. е. это синглетное (одиночное) состояние.

Тот факт, что электрон, возбужденный на верхнюю орбиталь, может иметь два различных направления спина, означает, что в результате каждого электронного перехода возможны в принципе два разных возбужденных состояния — синглетное и триплетное. Поэтому следует перестроить прежнюю схему энергетических уровней, добавив к каждому возбужденному уровню по

одному триплетному, за исключением синглетного основного состояния, которому соответствует пара электронов, занимающих одну и ту же орбиталь и имеющих поэтому противоположно направленные спины.

Правило Гунда справедливо не только для атомов, но и для молекул. Поэтому в соответствии с ним триплетные уровни имеют более низкую энергию, чем соответствующие синглетные состояния. В обычных условиях у молекул состояния одного триплета неразличимы по энергиям и триплетные уровни можно изображать так же, как и синглетные.

Обладая весьма значительным излучательным временем жизни, триплетные молекулы могут легко терять свою энергию, участвуя в различных безызлучательных процессах. В жидких растворах, например, они очень восприимчивы к столкновениям с окружающими молекулами. Молекулы в триплетном состоянии особенно эффективно дезактивируются растворенными молекулами с неспаренными электронами, например молекулами кислорода. Такие вещества могут оказать заметное тушащее действие даже при очень низких концентрациях. По этой причине фосфоресценция в жидких растворах при комнатной температуре до последнего времени наблюдались лишь в очень редких случаях. Поэтому скорость безызлучательных процессов может быть сильно понижена при переводе вещества в жесткие среды. При этих условиях многие вещества будут обладать интенсивной фосфоресценцией.

На основе указанных представлений была построена схема энергетических уровней и переходов между ними, получившая название схемы Теренина — Льюиса, которая дает возможность полностью разобраться в природе как кратковременного, так и длительных свечений сложных молекулярных систем, позволяя дать количественное описание этих процессов [5]. Эта схема представлена на рис. 66 из которой видно, что у каждой молекулы одновременно существует две системы электронных уровней — синглетных S и триплетных T. При этом между этими уровнями могут происходить излучательные и безызлучательные переходы. Излучательные переходы (на схеме они обозначены сплошными стрелками) осуществляются между состояниями одинаковой мультиплетности (синглет-синглетные и триплет-триплетные переходы). Безызлучательные процессы происходят без поглощения или испускания света — избыток электронной или колебательной энергии при таких процессах переходит в тепло. Существует два типа безызлучательных переходов. Первый — внутримолекулярный безызлучательный переход между различными электронными состояниями одной мультиплетности: синглет-синглетный ($S_1 \rightsquigarrow S_0$) и триплет-триплетный ($T_2 \rightsquigarrow T_1$). Такие переходы называются внутренней конверсией. Второй тип безызлучательных переходов — это переходы между синглетными и триплетными состояниями $S_1 \rightsquigarrow T_1$ и $T_1 \rightsquigarrow S_0$. Такие процессы носят название интеркомбинационной конверсии. Безызлу-

чательные переходы на схеме обозначены волнистыми стрелками. На рис. 66 в прямоугольниках около соответствующих энергетических уровней представлены конфигурации молекулярных орбиталей и направление спинов двух высших электронов молекулы.

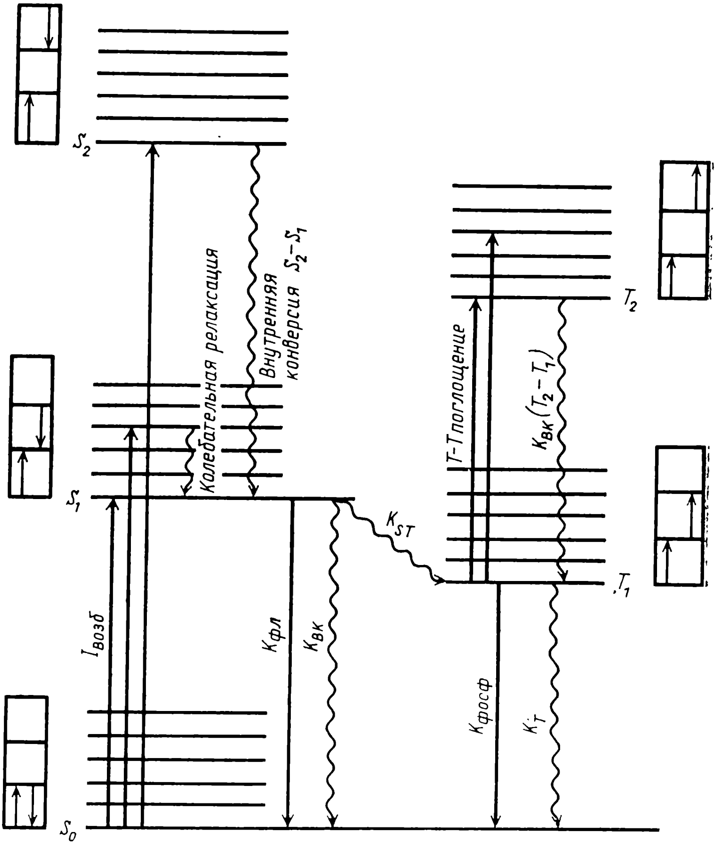


Рис. 66. Схема энергетических уровней триплетных и синглетных состояний молекулы и интеркомбинационная конверсия

При возбуждении светом молекулы вещества первоначально переходят на различные возбужденные синглетные уровни, после чего получают развитие разнообразные процессы дезактивации. Рассмотрим в качестве примера дезактивацию молекулы, оказавшейся в результате возбуждения на уровне S_1. Такая молекула может потерять свою энергию путем следующих процессов дезактивации [6]:

Процесс	Константа скорости	
$h\nu_0 + S_0 \rightarrow S_1$ (возбуждение),	$I_{возб}$	(4.1.2)
$S_1 \rightsquigarrow S_0$ + тепло (внутренняя конверсия),	$k_{вк}[S_1]$	(4.1.3)
$S_1 \rightsquigarrow T_1$ + тепло (интеркомбинационная конверсия),	$k_{ST}[S_1]$	(4.1.4)
$T_1 \rightsquigarrow S_0$ + тепло (интеркомбинационная конверсия)	$k_T[T_1]$	(4.1.5)
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{фос}$ (фосфоресценция),	$k_{фос}[T_1]$	(4.1.6)
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{фл}$ (флуоресценция),	$k_{фл}[S_1]$	(4.1.7)
$T_1 \xrightarrow[\text{активация}]{\text{термическая}} S_1$ (замедленная флуоресценция),	$k_e[T_1]$,	(4.1.8)

где $[S_1]$ и $[T_1]$ — концентрации молекул в возбужденных синглетном и в первом триплетном состояниях соответственно.

Выражение для квантового выхода флуоресценции можно записать в виде

$$B_{фл}=k_{фл}[S_1]/I_{возб}. \tag{4.1.9}$$

Так как

$$I_{возб}=(k_{ST}+k_{фл}+k_{вк})[S_1], \tag{4.1.10}$$

то $B_{фл}=k_{фл}/(k_{ST}+k_{фл}+k_{вк})$. (4.1.11)

Аналогично для выхода фосфоресценции можно записать

$$B_{фос}=k_{фос}[T_1]/I_{возб}. \tag{4.1.12}$$

Для k_{ST} согласно схеме, представленной на рис. 66, можно записать

$$k_{ST}[S_1]=(k_T+k_{фос})[T_1]. \tag{4.1.13}$$

Тогда

$$B_{фос}=\frac{k_{фос}k_{ST}[S_1]}{I_{возб}(k_T+k_{фос})}=\frac{k_{фос}k_{ST}}{(k_T+k_{фос})(k_{ST}+k_{фл}+k_{вк})}. \tag{4.1.14}$$

Из (4.1.11) и (4.1.14) легко определяется соотношение между квантовыми выходами флуоресценции и фосфоресценции

$$B_{фос}/B_{фл}=\frac{k_{фос}}{k_{фл}}\left(\frac{k_{ST}}{k_T+k_{фос}}\right). \tag{4.1.15}$$

Следует отметить, что по сравнению с процессом флуоресценции ($\tau_{фл}\simeq 10^{-9}$ с) и фосфоресценции ($\tau_{фос}\approx 10^{-4}-10^{-2}$ с) внутренняя конверсия успевает завершиться значительно быстрее (за время $\sim 10^{-10}-10^{-13}$ с). Колебательная релаксация синглетных и триплетных уровней также происходит за время $\sim 10^{-13}$ с. Так как переход $S_1 \rightsquigarrow T_1$ происходит между состояниями, близкими по энергии, то скорость интеркомбинационной конверсии должна бы быть сравнимой со скоростью внутренней конверсии. Однако за счет запрета этого перехода по спину его скорость

оказывается $\approx 10^{-7}$ с. Следовательно, эти переходы могут с успехом конкурировать с процессами флуоресценции. Вероятность внутренней конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$ в жестких средах мала, и в большинстве случаев ее можно не учитывать. Интеркомбинационная конверсия $T_1 \rightsquigarrow S_0$ имеет продолжительность $\approx 10^{-2}$—-10^2 с и может конкурировать с процессом фосфоресценции.

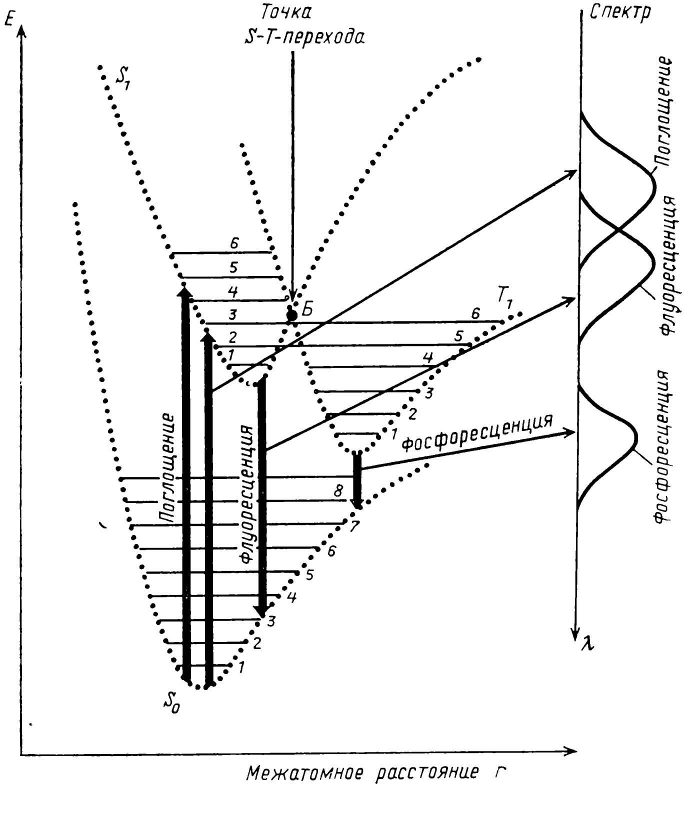


Рис. 67. Переходы между кривыми потенциальной энергии электронно-возбужденного и основного состояний двухатомной молекулы

Интеркомбинационная конверсия. При рассмотрении безызлучательных $S-T$-переходов удобно использовать метод потенциальных кривых. Конечно, при описании внутримолекулярных процессов у сложных молекул было бы более конкретно рассматривать многомерные потенциальные поверхности. Однако для качественного описания исследуемых процессов достаточно ограничиться двумерными диаграммами (рис. 67). При возбуждении молекула переходит из основного состояния (S_0) на один из колебательных уровней ($V'=1-6$) возбужденного состояния S_1.

В результате колебательной релаксации молекула быстро теряет избыток энергии возбуждения и попадает на нулевой колебательный уровень состояния S_1. Флуоресценция возникает в результате последующих переходов на различные колебательные уровни основного невозбужденного состояния S_0.

Предположим, что потенциальные кривые первых возбужденных синглетного S_1 и триплетного T_1 состояний пересекаются в некоторой точке Б. Тогда при наличии спин-орбитального взаимодействия молекула часть времени проводит в состоянии S_1 ($V'=1$), а часть — на изоэнергетическом уровне $V'=4$ состояния T_1 (рис. 67). Далее в результате колебательной релаксации осуществляется переход $T_1(V'=4) \rightsquigarrow T_1(V'=0)$. При этом, если расстояние между нулевыми колебательными уровнями состояний S_1 и T_1 велико, молекула остается в триплетном состоянии. Точка Б является точкой поворота колебания ядер одновременно в состояниях S_1 и T_1. В этой точке состояния S_1 и T_1 имеют одинаковую конфигурацию ядер и равные энергии. Кинетическая энергия ядер в точке поворота равна нулю. Для того чтобы конверсия колебательной энергии шла к состоянию T_1 ($V'=0$), необходима переориентация спина в точке Б. Таким образом, единственное различие между интеркомбинационной и внутренней конверсией — это необходимость переориентации спина для первого процесса. Это различие и приводит к соотношению

$$k_{\text{вк}}(S_1 \rightsquigarrow S_0)/k_{ST}(S_1 \rightsquigarrow T_1) \approx 10^6.$$

Разница скоростей двух видов интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightsquigarrow T_1$ и $T_1 \rightsquigarrow S_0$ (k_{ST}, k_T), идентичных по природе, может быть объяснена тем, что энергетический интервал T_1—S_0 обычно значительно больше, чем S_1—T_1. При этом установлена большая чувствительность константы k_T к величине энергетического интервала T_1—S_0. В работе [7] показано, что уменьшение энергетического интервала T_1—S_0 ведет к увеличению интеграла колебательного перекрытия. Согласно [7] для осуществления безызлучательных переходов нет необходимости в классическом пересечении поверхностей потенциальной энергии — переходы из одного электронного состояния в другое могут происходить за счет процессов туннелирования.

Спин-орбитальное взаимодействие. Любой переход — излучательный или безызлучательный — между состояниями различной мультиплетности согласно квантовомеханическим правилам отбора является строго запрещенным. Этот запрет частично снимается благодаря взаимодействию между магнитными диполями, возникающими в результате спинового и орбитального движения электрона. Это взаимодействие называется спин-орбитальным (СОВ). Для физического понимания СОВ можно рассмотреть классическую модель одноэлектронного атома в системе координат с фиксированным электроном, а не атомом. В этом случае ядро будет вращаться вокруг электрона. Так как оно обладает

электрическим зарядом и ускорением, то появится релятивистское магнитное поле, направление которого перпендикулярно плоскости орбиты ядра. Другое магнитное поле возникает за счет спинового вращения электрона. Это поле направлено вдоль оси спина электрона. Взаимодействие этих полей, вызванных относительным движением ядра и спина электрона, будет называться СОВ. Энергия СОВ равна [8]:

$$W = \frac{|e|}{2m^2c^2}[\mathbf{E}\cdot\mathbf{p}]\cdot\mathbf{S}, \qquad (4.1.16)$$

где $\mathbf{S}$ — спиновый угловой момент, c — скорость света, m и e — масса и заряд электрона, $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ — его импульс, $\mathbf{v}$ — скорость движения электрона в электрическом поле $\mathbf{E}$ ядра.

Из рассмотренной модели можно сделать ряд важных заключений: СОВ — это релятивистское явление; энергия СОВ увеличивается с возрастанием заряда ядра; чем ближе электрон к ядру, тем больше СОВ.

СОВ оказывает влияние на следующие процессы:

$$S_1 \xrightarrow{k_{ST}} T_1, \qquad (4.1.17)$$

$$T_1 \xrightarrow{k_T} S_0, \qquad (4.1.18)$$

$$T_1 \xrightarrow{k_{\text{фос}}} S_0 + h\nu_{\text{фос}}. \qquad (4.1.19)$$

Переход между двумя состояниями различной мультиплетности должен сопровождаться изменением спинового момента. В соответствии с законом сохранения момента количества движения возникающая при этом разность в значении спинового момента должна быть скомпенсирована изменением других моментов. Однако этого не происходит, так как согласно правилу Рэссела — Саундера [9] спиновый S и орбитальный L угловые моменты электронов связаны слабо. Поэтому никакой дополнительный спиновый момент не может появиться и исчезнуть в поле излучения. Переходы (4.1.17), (4.1.18) в этом случае запрещены. При учете возмущений, вызванных СОВ, спиновый момент уже нельзя считать независимым от времени. В этом случае угловой момент непрерывно переходит от спиновых степеней свободы к орбитальным и наоборот — при этом происходит смешение двух состояний различной мультиплетности и условие запрета по спину ($\Delta S=0$) теряет силу. Для такой ситуации сохраняется только полный угловой момент $J=L+S$ и правило отбора электрических дипольных переходов имеет вид $\Delta J=0, \pm 1$.

В первом приближении спин-орбитальная связь между состояниями одной и той же конфигурации запрещена. Это вызывает для синглет-триплетных переходов следующие правила отбора:

$$n, \pi^* \leftarrow\;\rightarrow \pi, \pi^*, \qquad (4.1.20)$$

$$n, \pi^* \not\leftarrow\;\not\rightarrow n, \pi^*, \qquad (4.1.21)$$

$$\pi, \pi^* \not\leftarrow\;\not\rightarrow \pi, \pi^*. \qquad (4.1.22)$$

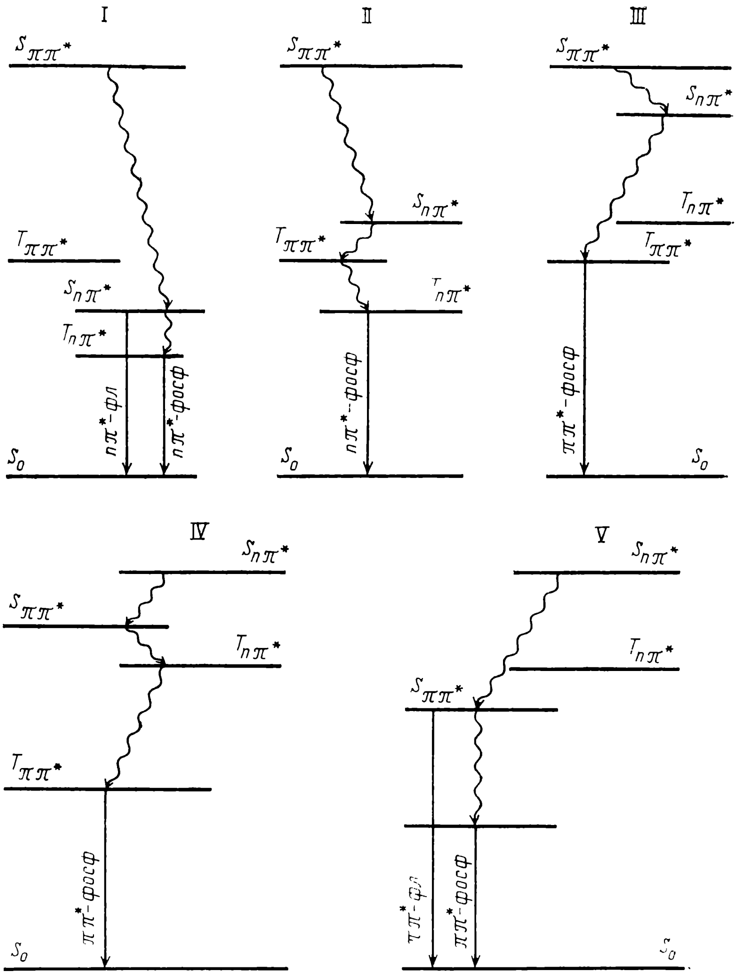


Рис. 68. Наиболее вероятные безызлучательные и излучательные переходы для различных случаев реализации относительного распределения низших возбужденных $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-состояний молекул

Вычисления, приведенные в [10; 11], показывают следующие значения констант скоростей $S \rightsquigarrow T$ конверсии:

$$k_1 (S_{\pi\pi^*} \rightsquigarrow T_{\pi\pi^*},\ S_{n\pi^*} \rightsquigarrow T_{n\pi^*}) \simeq 10^6 \div 10^8\ \text{с}^{-1},$$

$$k_2 (S_{n\pi^*} \rightsquigarrow T_{\pi\pi^*},\ S_{\pi\pi^*} \rightsquigarrow T_{n\pi^*}) \simeq 10^{10} \div 10^{11}\ \text{с}^{-1}.$$

Зная константы скоростей внутренней конверсии и константы скоростей излучающих переходов

$k_4 (S_{n\pi^*} \to S_0) \simeq 10^6$ с$^{-1}$, $k_5 (S_{\pi\pi^*} \to S_0) \simeq 10^7 \div 10^9$ с$^{-1}$,
$k_6 (T_{n\pi^*} \to S_0) \simeq 10^2 \div 10^4$ с$^{-1}$, $k_7 (T_{\pi\pi^*} \to S_0) \simeq 10^{-1} \div 10$ с$^{-1}$,

можно определить отношение констант скоростей соответствующих безызлучательных переходов. На рис. 68 для пяти случаев реализации относительного распределения низших возбужденных $n\pi^*$- и $\pi\pi^*$-состояний указаны наиболее вероятные безызлучательные и излучательные переходы. Молекулы I типа (рис. 68) обладают как флуоресценцией, так и короткоживущей фосфоресценцией из $T_{n\pi^*}$-состояния; молекулы II типа имеют короткоживущую фосфоресценцию из $T_{n\pi^*}$-состояния; молекулы III и IV типов — только долгоживущую фосфоресценцию из $T_{\pi\pi^*}$-состояния; молекулы V типа имеют как флуоресценцию, так и долгоживущую фосфоресценцию.

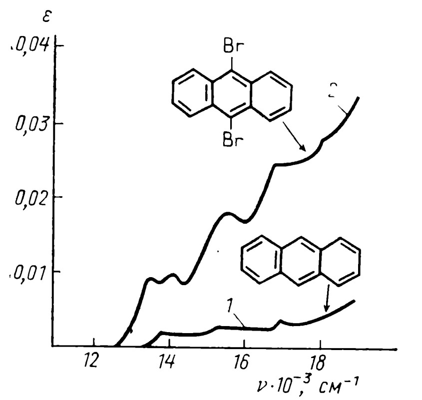


Рис. 69. Спектры синглет-триплетного поглощения антрацена (1) и 9,10-дибромантрацена (2)

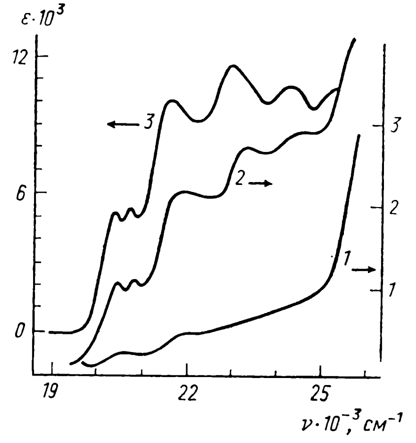


Рис. 70. Спектры синглет-триплетного поглощения растворов 1-хлорнафталина в растворителях: 1 — чистая жидкость; 2 — в $C_2H_4Br_2$ (1:2); 3 — в C_2H_5I (1:2)

Влияние тяжелого атома. СОВ увеличивается, если один из электронов, участвующих в S—T-переходе, находится на орбитали, близкой к тяжелому атому. Результат внутримолекулярного влияния тяжелых атомов представлен на рис. 69, где показаны спектры синглет-триплетного поглощения антрацена (кривая 1) и 9,10-дибромантрацена (кривая 2) [12]. Из рисунка видно, что наличие тяжелого атома в молекуле вызывает увеличение синглет-триплетного поглощения. В общем случае введение тяжелого атома как заместителя в молекулу приводит к следующим изменениям [8]: увеличивается $k_{фосф}$, возрастает отношение $B_{фос}/B_{фл}$, увеличивается константа скорости интеркомбинационной конверсии (какая из констант — k_{ST}, $k_{фос}$ или k_T — наиболее

чувствительна к тяжелому атому, пока однозначно не установлено).

Пример межмолекулярного влияния тяжелых атомов приведен на рис. 70, где показаны спектры поглощения ($S_0 \rightarrow T_1$) растворов 1-хлорнафталина в растворителях, содержащих различные тяжелые атомы [8]. Из него видно, что сила осциллятора $S_0 \rightarrow T_1$ перехода возрастает в растворителях с тяжелыми атомами. При этом внешние тяжелые атомы вызывают усиление уже имеющегося СОВ. На основе изученных молекулярных систем можно считать, что внутренний и внешний эффекты тяжелого атома во многом близки друг к другу. Однако этот вопрос также требует дополнительного исследования.

§ 4.2. Замедленная флуоресценция

Замедленная флуоресценция (ЗФ) спектрально не отличается от быстрой флуоресценции. Однако время ее затухания существенно больше среднего времени жизни возбужденного синглетного состояния и сравнимо с временем фосфоресценции. Кроме того, ЗФ чувствительна к присутствию кислорода, который с большой эффективностью тушит триплетные состояния. В соответствии с представлениями, развитыми Паркером [13], существует два вида ЗФ: типа *E* (наблюдаемая у соединений типа эозина) и типа *P* (впервые зарегистрированная для пирена).

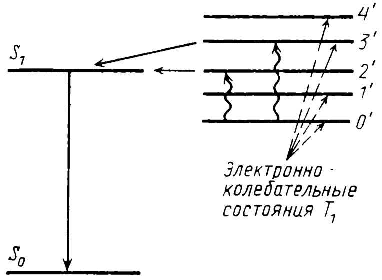


Рис. 71. Схема возникновения замедленной флуоресценции типа *E*

1. Замедленная флуоресценция E-типа. Механизм возникновения ЗФ типа *E* пояснен на рис. 71. За счет термической активации молекул, находящихся на триплетном уровне T_1, происходит их перевод на более высокие колебательные уровни триплетного состояния (T_1^*), с которых за счет интеркомбинационной конверсии молекула переходит в первое возбужденное синглетное состояние S_1. Концентрация молекул на возбужденном колебательном уровне T_1^*, с которого происходит интеркомбинационная конверсия $T_1^* \rightsquigarrow S_1$, равна [14]

$$[T_1^*]=[T_1]\exp(-\Delta E_{ST}/RT), \qquad (4.2.1)$$

где ΔE_{ST} – энергетический интервал между уровнями S_1 и T_1, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Константа скорости термической активации $k_{\text{та}}$ равна:

$$k_{\text{та}}=k_{TS}\exp(-\Delta E_{ST}/RT), \qquad (4.2.2)$$

где k_{TS} – константа скорости конверсии $T_1^* \rightsquigarrow S_1$.

Между интенсивностью замедленной флуоресценции типа E ($I^E_{зф}$) и концентрацией триплетных молекул существует линейная зависимость

$$I^E_{зф} = \alpha B_{фл} k_e [T_1], \qquad (4.2.3)$$

где α — постоянная, определяемая параметрами установки.

2. Замедленная флуоресценция Р-типа. Этот вид свечения наблюдается у соединений типа пирена. Она возникает в ходе триплет-триплетного переноса энергии возбуждения между молекулами (триплет-триплетный аннигиляции (ТТА)). В. Л. Ермолаев показал, что ТТА осуществляется по обменно-резонансному механизму в результате образования контактных комплексов, состоящих из двух триплетных молекул, в результате чего одна из них оказывается в возбужденном синглетном состоянии [15]:

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0. \qquad (4.2.4)$$

Первые наблюдения ТТА были проведены в парах карбозола, флуорена и фенантрена. Интенсивность ЗФ P-типа пропорциональна квадрату концентрации триплетных молекул (если пренебречь бимолекулярным процессом дезактивации триплетного состояния), что свидетельствует о ее двухквантовой природе. Значение интенсивности ЗФ типа P определяется соотношением

$$I^P_{зф} = {}^1/_2 k_д B_{фл} \rho [T_1]^2, \qquad (4.2.5)$$

где $k_д$ — константа диффузионного перемещения молекул, $B_{фл}$ — квантовый выход флуоресценции, ρ — вероятность образования из контактного комплекса молекул, находящихся в возбужденном синглетном состоянии, $[T_1]$ — концентрация молекул в триплетном состоянии T_1.

Взаимодействия аннигилирующих пар молекул могут приводить к возникновению не только замедленной мономерной, но и к замедленной эксимерной флуоресценции, т. е. к ЗФ с участием эксимерного комплекса $(T_1 \ldots T_1)$ по схеме

$$T_1 + T_1 \rightarrow (T_1 \ldots T_1)^* \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{зф}. \qquad (4.2.6)$$

Хотя ЗФ типа P исследовалась на протяжении длительного времени, однако ее механизм до сих пор не установлен.

Паркер предложил следующие варианты механизма ТТА [16]:

$$T_1 + T_1 \rightarrow X \rightarrow {}^1D^* \qquad (4.2.7)$$

$$T_1 + T_1 \rightarrow X \rightarrow S_1 + S_0, \qquad (4.2.8)$$

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0. \qquad (4.2.9)$$

Согласно этим представлениям при высоких температурах взаимодействие двух молекул в триплетном состоянии осуществляется в результате их столкновения (процессы (4.2.7) и (4.2.8), где X — промежуточное состояние, образующееся в момент встречи триплетных молекул, $^1D^*$ — возбужденный эксимер). При низких температурах реализуется дальнодействующее триплет-триплетное взаимодействие молекул (процесс (4.2.9)).

Биркс [17] в качестве промежуточного продукта ТТА ввел понятие о короткоживущем эксимере с синглетными, триплетными и квинтетными спиновыми состояниями.

Согласно Паркеру эксимеры формируются с помощью диффузно-контролируемых процессов столкновения, в то время как состояния S_1 и S_0 образуются как с помощью процессов столкновения, так и дальнодействующих процессов взаимодействия.

Стивенс [18] предположил, что при ТТА образование эксимера и пары молекул в синглетном возбужденном и основном состояниях S_1, S_0 происходит одновременно, а образующиеся мономеры в результате перестолкновения также могут образовать эксимеры. Причем согласно этой модели образование эксимеров из комплекса столкновения триплетных молекул реализуется при меньших расстояниях между взаимодействующими молекулами, чем расстояние, которое требуется для образования синглет-возбужденных молекул. С нашей точки зрения, обменно-резонансный механизм является основным при возникновении ЗФ типа P.

3. Сенсибилизированная замедленная флуоресценция Р-типа *). Процесс такого вида возникает при столкновениях молекул донора (сенсибилизатора) Д и акцептора А, находящихся на низшем триплетном уровне:

$$T_Д + T_А \rightleftarrows (T_Д \dots T_А) \xrightarrow{\rho_Д} S_1^Д + S_0^А \qquad (4.2.10)$$

$$T_Д + T_А \rightleftarrows (T_Д \dots T_А) \xrightarrow{\rho_А} S_1^А + S_0^Д, \qquad (4.2.11)$$

где $\rho_Д$, $\rho_А$ — вероятности образования возбужденных синглетных молекул Д и А. Вероятность возникновения возбужденной синглетной молекулы больше для той компоненты взаимодействующей пары, энергетический уровень которой располагается ниже уровня с энергией триплетов Д и А.

В общем случае интенсивность ЗФ в зависимости от концентрации триплетных молекул $[T_Д]$ и $[T_А]$ равна [14]

$$I_{зф}^Д = \alpha B_{фл}^Д k_Д \rho_Д [T_Д][T_А], \qquad (4.2.12)$$

$$I_{зф}^А = \alpha B_{фл}^А k_А \rho_А [T_Д][T_А], \qquad (4.2.13)$$

---

*) В литературе часто используется термин ТТ — аннигиляция смешанного типа.

где $B_{фл}^{Д}$ и $B_{фл}^{А}$ — квантовые выходы флуоресценции молекул Д и А соответственно, a — постоянная, определяемая параметрами установки, $k_Д$ и $k_А$ — константы диффузионного перемещения молекул Д и А соответственно.

Влияние кислорода на дезактивацию возбужденных состояний молекул. Физическое действие кислорода сводится к обратимому тушению синглетных и триплетных состояний органических молекул. Тушение триплетных состояний молекул кислородом рассматривается как результат слабого обменного взаимодействия в короткоживущем столкновительном комплексе. На рис. 72 представлено расположение энергетических уровней антрацена (Д) и кислорода (O_2) и образующегося столкновительного комплекса (К). Если две молекулы антрацена и кислорода находятся в триплетных состояниях $T_1(S_1=1)$ и $^3O_2(S=1)$ соответственно, то в результате диффузного движения может образовываться комплекс со следующими спиновыми состояниями: квинтет ($S=2$), триплет ($S=1$) и синглет ($S=0$). В этом случае схема тушения триплетных возбужденных молекул может быть записана в следующем виде [19]:

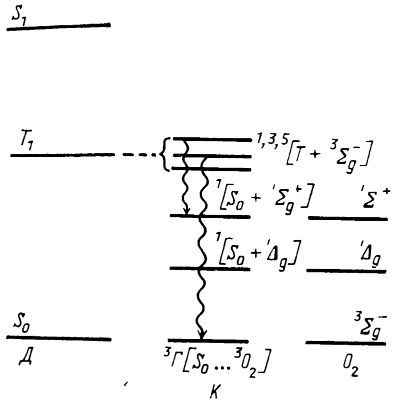


Рис. 72. Схема энергетических уровней антрацена (Д), кислорода (O_2) и образующегося столкновительного комплекса (К)

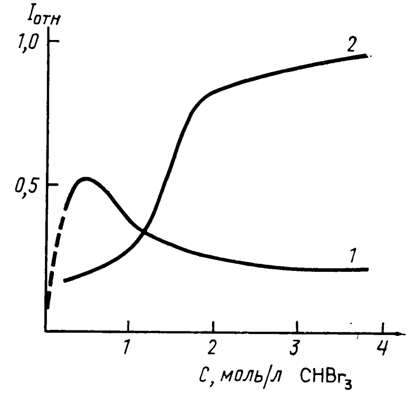


Рис. 73. Зависимости ЗФ (1) и фосфоресценции (2) спиртового раствора родамина 6Ж от концентрации бромоформа

$$\to S_0 + O_2(^3\Sigma_g^-) \quad (4.2.14)$$

$$T_1 + O_2(^3\Sigma_g^-) \to S_0 + O_2(^1\Sigma_g^+) \quad (4.2.15)$$

$$\to S_0 + O_2(^1\Delta_g). \quad (4.2.16)$$

В большинстве работ, посвященных изучению тушения триплетного состояния молекул кислородом, указывается, что основным механизмом такой деградации электронного возбуждения является перенос энергии от молекул в триплетном состоянии к триплетным молекулам кислорода по обменному механизму. Теоретические расчеты показали, что в результате переноса энергии в основном образуется синглетный кислород $'\Delta_g$ [20]. Наряду с этим обсуждаются и другие механизмы тушения триплетного состояния молекулами кислорода, например путем переноса заряда [21]. На основе качественных рассуждений не удается сделать заключение о преимущественной роли одного из этих двух механизмов. В этой связи следует отметить работу [22], в которой для объяснения природы усиления $S_0 \to T_1$ переходов под действием O_2 были проведены прямые квантовомеханические расчеты комплекса столкновения на примере системы этилен — O_2. Они выявили определяющую роль состояний с переносом заряда в изменении интенсивностей переходов $S_0 \to T_1$.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что влияние кислорода на спектрально-люминесцентные характеристики молекул в основном сводится к следующему: увеличивается интенсивность поглощения $S_0 \to T_1$; уменьшается выход флуоресценции и фосфоресценции; сокращается время жизни фосфоресценции.

В последних работах [23; 24] было обнаружено участие молекул синглетного кислорода в реакциях аннигиляции с триплетными молекулами люминофоров (исследовались как растворы, так и полимерные матрицы), приводящих к усилению ЗФ люминофоров. Этот процесс может быть представлен следующей упрощенной схемой [23; 24]:

$$T_1 - O_2(^1\Delta_g;\ ^1\Sigma_g^+) \to S_1 + O_2(^3\Sigma_g^-). \qquad (4.2.17)$$

При этом обмен энергиями в комплексе столкновения может происходить в результате эффективного обменного взаимодействия в паре, а дефицит энергии в образовании возбужденных молекул S_1 пополняется тепловыми колебаниями растворителя.

Влияние тяжелого атома на Т—Т-аннигиляцию. Влияние внешнего тяжелого атома (ВТА) на аннигиляционную ЗФ рассмотрим на примере спиртовых растворов родамина 6Ж [25]. На рис. 73 представлены изменения интенсивности ЗФ ($I_{ЗФ}$) и фосфоресценции ($I_{фос}$) этого красителя в зависимости от содержания бромоформа ($CHBr_3$) в его спиртовом растворе. Из рис. 73 видно, что при малых концентрациях $CHBr_3$ ЗФ (кривая 1) быстро возрастает, достигая максимума при концентрации ВТА $\approx 0,5$ моль/л, а затем уменьшается. Из рис. 73 также видно, что для зависимостей $I_{ЗФ}$[ВТА] и $I_{фос}$[ВТА] (кривая 2) наблюдается взаимосвязанный ход.

Для объяснения хода зависимости $I_{ЗФ}$ от концентрации ВТА предложен следующий механизм [25]. В соответствии с правилами сложения угловых моментов объединение двух молекул в

триплетном состоянии порождает девять спиновых мультиплетов: один синглет, три триплета и пять квинтетов. Под действием СОВ, создаваемого ВТА, эти мультиплеты смешиваются. В случае, когда электронные синглетные и квинтетные состояния смешиваются, все восемь спиновых мультиплетов будут иметь примесь синглетного состояния, что вызывает увеличение вероятности перехода в него. Поэтому и вероятность безызлучательного перехода $S_1 \rightsquigarrow S_0$ возрастает, растет при этом и $I_{ЗФ}$ (рис. 73, кривая 1). Начиная с некоторой концентрации ВТА происходит уменьшение $I_{ЗФ}$, которое можно объяснить образованием тройных комплексов столкновения (две триплетные молекулы красителя и ВТА). В тройном комплексе кроме состояний, существующих в $(T\ldots T)$-паре, могут иметь место и состояния с переносом заряда, которые будут понижать энергию S- и T-состояний триплетной пары, что осложняет смешение квинтетных состояний с S-состоянием, и соответственно уменьшать вероятность безызлучательного перехода в состояние S_1+S_0. Кроме того, в таком комплексе возможно непрямое СОВ между синглетом (триплетом) красителя и синглетом (триплетом) ВТА, что уменьшает $I_{ЗФ}$ и увеличивает $I_{фос}$ (рис. 73, кривая 2).

Влияние магнитного поля на замедленную флуоресценцию в растворах. Впервые механизм влияния магнитного поля на ТТА был объяснен в работе [26], где ТТА характеризовалась тремя константами скорости:

$$T+T \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [T\ldots T] \xrightarrow{k_2} S_1+S_0, \qquad (4.2.18)$$

где k_1 — константа скорости встречи триплетных молекул, k_{-1} — константа скорости распада $[T\ldots T]$-комплекса на исходные компоненты, k_2 — константа скорости перехода молекул на синглетные уровни. Выше уже отмечалось, что при столкновении двух триплетных молекул возникает девять спиновых состояний. При этом вероятность перехода по синглетному каналу определяется произведением $k_2 S_l$, где S_l — примесь синглетного состояния в любом из возникших $l(9)$-состояний. Вероятность превращения пары по синглетному каналу равна [26]:

$$\sum_{l=1}^{9} (k_2 S_l)/(k_{-1}+k_2 S_l); \qquad (4.2.19)$$

для константы скорости ТТА можно записать

$$k_{TTA} = \frac{1}{9} k_1 \sum_{l=1}^{9} (k_2 S_l)/(k_{-1}+k_2 S_l). \qquad (4.2.20)$$

При отсутствии внешнего магнитного поля синглетная компонента представлена в трех из девяти спиновых состояний триплетной пары. В этом случае направление спина совпадает с на-

правлением молекулярных осей. При включении магнитного поля ситуация меняется. В этом случае только в двух из девяти спиновых состояний присутствует синглетная компонента, так как спины обоих триплетов ориентируются вдоль поля. Отсюда согласно (4.2.20) уменьшение доли синглетной компоненты вызывает падение вероятности ТТА, а следовательно, и интенсивности ЗФ.

В случае жидких растворов одновременно с этим происходит диффузия молекул, в процессе которой спины отдельных триплетов могут релаксировать (спиновая релаксация означает, что триплетная молекула из состояния с $S=1$ может переходить в состояние с $S=0$ и $S=-1$ и наоборот). Релаксация спина осуществляется благодаря большому времени жизни пары в клетке растворителя. За счет хаотической переориентации спинов при возвращении в исходную пару комбинация двух триплетов дает суммарный нулевой спин, и ТТА реализуется по синглетному каналу.

При наложении магнитного поля согласно [27] релаксация спинов может характеризоваться двумя временами — продольной и поперечной релаксаций:

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \frac{A\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2}, \quad \frac{1}{\tau_2} \sim B\tau_c + \frac{C\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2}, \qquad (4.2.21)$$

где τ_1 и τ_2 — времена продольной и поперечной релаксаций соответственно, A, B, C — не зависящие от магнитного поля константы, ω_0 — ларморовская частота спиновой процессии, равная $\omega_0 = g\beta\hbar^{-1}H_0$, где β — магнетон Бора, H_0 — напряженность магнитного поля, τ_c — время корреляции случайного возмущения. Из зависимости (4.2.21) видно, что увеличение напряженности магнитного поля вызывает возрастание времени релаксации τ_1 и τ_2, что уменьшает вероятность образования синглетного состояния пары при повторном столкновении триплетных молекул. В итоге должно происходить уменьшение интенсивности ЗФ, что и наблюдается на опыте.

Влияние магнитного поля на ЗФ, определяемую ТТА, можно продемонстрировать на примере системы эозин — антрацен [28]. На рис. 74 представлено изменение относительной величины интенсивности ЗФ $(I_H - I)/I$, измеренной при наличии поля $H(I_H)$ и в его отсутствие $H(I)$ для различных значений напряженности внешнего магнитного поля. Из него видно, что увеличение магнитного поля вызывает уменьшение интенсивности ЗФ как эозина (кривая 1), так и антрацена (кривая 2). В случае ЗФ эозина при ТТА смешанного типа с антраценом (кривая 3) магнитный эффект превосходит влияние поля на ЗФ в случае ТТА отдельных молекул эозина. Аналогичные результаты были получены и для других систем [14].

Наблюдаемое усиление магнитным полем ТТА смешанного типа может быть объяснено тем, что в случае столкновения три-

плетных молекул образуются два синглетных состояния комплекса: начальное — при столкновении и конечное — при распаде комплекса. Смешивание этих состояний при ТТА происходит не прямым способом, а через «посредника», в качестве которо-

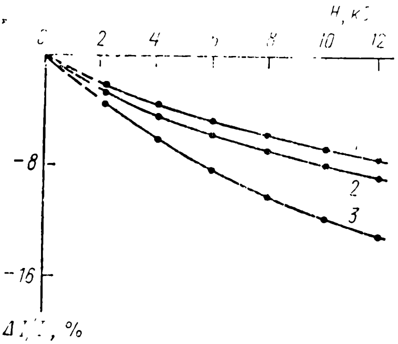


Рис. 74. Зависимости относительной интенсивности ЗФ $\Delta I/I$ эозина (1), антрацена (2) и эозина в случае ТТА смешанного типа (3) от величины магнитного поля.

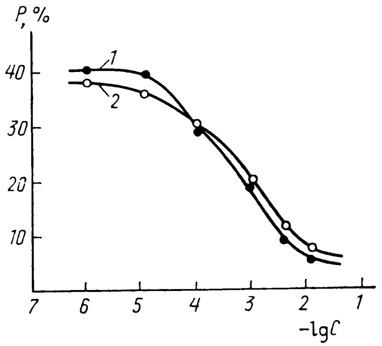


Рис. 75. Зависимость степени поляризации P быстрой (1) и замедленной (2) флуоресценции эозина от концентрации красителя

го выступает состояние с переносом заряда. Магнитное поле при этом индуцирует синглет-триплетные переходы в состояния с переносом заряда.

§ 4.3. Поляризация длительного свечения органических молекул

Поляризация замедленной флуоресценции. С. И. Вавиловым и В. Л. Левшиным было показано, что степень поляризации как ЗФ, так и флуоресценции одинаковы [29]. Позднее П. П. Феофилов установил, что спектры поляризации и кривые концентрационной деполяризации замедленной и быстрой флуоресценций имеют одинаковый ход [30]. В качестве примера на рис. 75 представлено изменение степени поляризации P как замедленной, так и быстрой флуоресценции эозина в зависимости от концентрации красителя. Из него видно, что наблюдается практически полное совпадение этих зависимостей. Это указывает на то, что обмен энергией между невозбужденной молекулой и молекулой, находящейся на метастабильном уровне, невозможен. Совпадение же поляризационных спектров ЗФ и быстрой флуоресценции является убедительным аргументом в пользу тождественности центров, отвечающих за оба вида свечения, и справедливости модели ЗФ, описанной в § 4.2.

Поляризация фосфоресценции. Поляризация фосфоресценции, наблюдаемой в результате излучательного перехода из T-состояния в состояние S_0, резко отличается от поляризации флуоресценции. Так, Б. Я. Свешников и В. Л. Ермолаев, проводя измерение степени поляризации по спектру фосфоресценции, показали, что у большинства исследуемых соединений степень поляризации фосфоресценции противоположна по знаку степени поляризации флуоресценции при возбуждении в различных областях поглощения [31]. Это указывает на то, что в первом приближении осциллятор, ответственный за фосфоресценцию, перпендикулярен осциллятору, ответственному за «быструю» флуоресценцию. Так, у ароматических соединений разрешенные синглет-синглетные $\pi\pi^*$-переходы поляризованы в плоскости бензольных колец. Тогда, если фосфоресценция поляризована противоположно этой полосе поглощения, переход должен быть интенсивным в направлении, перпендикулярном плоскости бензольных колец. Это имеет место, если триплетным является $\pi\pi^*$-состояние. Смешение за счет спин-орбитального взаимодействия $^3(n\pi^*)$-триплета с $^1(\pi\pi^*)$ дает поляризацию перехода $T_1 \rightarrow S_0$ в плоскости молекулы. Вследствие того что возбуждение T-состояний производится за счет поглощения в системе синглетных уровней, из поляризационных спектров можно получить информацию о взаимной ориентации интеркомбинационных и синглет-синглетных переходов.

Измерения поляризации фосфоресценции весьма эффективны для определения природы триплетного уровня ($\pi\pi^*$ или $n\pi^*$) в соединениях, содержащих гетероатом. В таких веществах излучение из $n\pi^*$-состояния за счет СОВ с разрешенными $\pi\pi^*$-переходами, в противоположность испускания с $\pi\pi^*$-триплетного уровня должно быть поляризовано в плоскости молекулы. Вместе с тем излучение с триплетного $n\pi^*$-уровня за счет спин-орбитального смешения с $\sigma\pi^*$- и $n\pi^*$-разрешенными переходами поляризовано перпендикулярно молекулярной плоскости. В работе [32] было показано, что фосфоресценция у пиримидина и пиразина поляризована в их молекулярных плоскостях, что указывает на $n\pi^*$-природу нижнего триплетного состояния молекул этого типа. Поляризационные измерения фосфоресценции с успехом используются для идентификации триплетных состояний и других соединений.

Следует отметить, что даже для случая, когда осцилляторы переходов между синглетными состояниями линейны, осциллятор, отвечающий за фосфоресценцию, является пространственным. Иными словами, если осциллятор, ответственный за флуоресценцию, направлен вдоль какой-либо молекулярной оси, то за фосфоресценцию будет отвечать осциллятор, направление которого не будет строго совпадать с направлением молекулярных осей, а иметь составляющие относительно них. Это является результатом смешения спиновых компонент триплета с различными синглетными состояниями. В этом случае, сравнивая поляризацион-

чные спектры флуоресценции и фосфоресценции, можно установить симметрию примешивающихся к триплетным синглетных состояний, а затем сделать заключение о симметрии самого триплетного уровня.

Существенное влияние на формирование спектра фосфоресценции оказывают вибронные возмущения. Причем это может быть связано как со спин-вибронным взаимодействием, так и с электронно-вибронным взаимодействием в системе уровней одной мультиплетности. Иными словами, синглетное состояние связано спин-орбитальным взаимодействием с триплетным, а за счет электронно-колебательного взаимодействия смешивается с другим синглетным состоянием. Возможна также электронно-колебательная связь с триплетными состояниями и спин-орбитальная связь одного из них с синглетным состоянием. В результате в спектре фосфоресценции появляется колебательная структура, что влечет за собой возникновение колебательной структуры и в зависимости степени поляризации по спектру фосфоресценции. Это видно из рис. 76, на котором представлен спектр фосфоресценции (кривая 1) и $P(\lambda_{фос})$ (кривая 2) для Pd-родопорфирина XV в смеси тетрагидрофурана с α-пиреном (4 : 1) при 77 К [32].

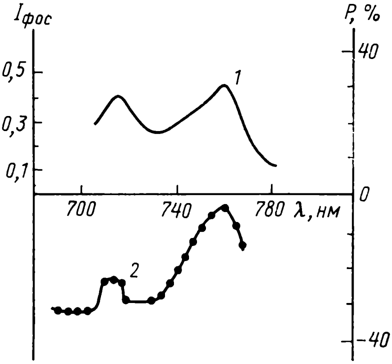


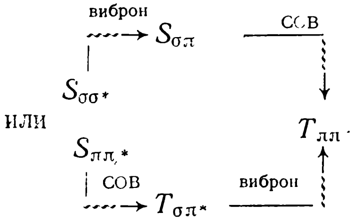
Рис. 76. Спектр фосфоресценции (1) и зависимость степени поляризации P от $\lambda_{фос}$ (2) для Pd-родопорфирина XV в смеси тетрагидрофурана с α-пиреном (4:1) при 77 К

Выше уже отмечалось, что введение в состав молекулы тяжелого атома увеличивает вероятность интеркомбинационной конверсии. При этом несомненный интерес представляет механизм такого явления. Поляризационные измерения фосфоресценции позволяют детализировать механизм указанного увеличения вероятности интеркомбинационной конверсии. Так, при исследовании поляризации фосфоресценции галогеннафталинов было обнаружено два подспектра (I и II) [34]. Подспектр I поляризован вне плоскости молекулы и подобен по структуре и поляризации спектру нафталина. Подспектр II поляризован в плоскости молекулы. Он отсутствует в спектре нафталина и обусловлен колебательным и спин-орбитальным взаимодействиями.

В работе [35] внутримолекулярное влияние тяжелого атома объясняется следующим образом:

1) подспектр I возникает в результате возмущения нижнего триплетного состояния внеплоскостными состояниями (например, $\sigma\pi^*$);

2) подспектр II возникает по следующей схеме:



(4.3.1)

Несмотря на то что подспектр I есть результат взаимодействия первого, а подспектр II — второго порядка, интенсивности их сравнимы между собой. Это объясняется тем, что переходы, ответственные за подспектр II ($S_{\sigma\sigma} \to S_0$ или $S_{\pi\pi^*} \to S_0$), имеют излучательные способности на порядок больше, чем переход $S_{\sigma\pi^*} \to S_0$, ответственный за подспектр II.

С помощью поляризационных спектров фосфоресценции были изучены механизмы усиления спин-орбитальной связи тяжелым атомом (например, галогенопроизводных фенопирена [36] и металлокомплексов хлорофиллоподобных молекул [33]).

В заключение следует отметить, что достаточно хорошо изучена поляризация фосфоресценции только полусложных молекул. Поляризация фосфоресценции сложных молекул и в первую очередь красителей требует дальнейших детальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
2. Jablonski A.//Nature. 1933. V. 131. P. 839.
3. Lewis C. N., Lipkin D., Magel T. T.//J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 3005.
4. Теренин А. Н.//Acta Physicohim URSS. 1943. V. 18. P. 210.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
6. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.
7. Robinson G., Frosch R.//J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 1187.
8. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972.
9. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М.: ГИИП, 1948.
10. Плотников В. Г., Долгих Б. А., Комаров В. М.//Оптика и спектр. 1977. Т. 43, вып. 6. С. 1072.
11. Строкач М. С., Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1982.
12. Mc Clynn S. P., Azumi T., Kascha M.//J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 507.
13. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
14. Мулдахметов З. М., Минаев Б. Ф., Кецле Г. А. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния. Алма-Ата, 1983.
15. Ермолаев В. Л.//УФН. 1963. Т. 30, № 1. С. 3.
16. Parker C. A., Hatchard C. G.//Trans. Farad. Soc. 1963. V. 59. P. 284.
17. Birks J. B.//In Reaction kinetics. 1970. V. 5. P. 181.
18. Stewens B.//Chem. Phys. Letters. 1969. V. 3, N 4. P. 233.
19. Birks I. Photophysics of aromatic molecules. Sidney; London. 1970.
20. Gijzeman, Kaufman F., Porter G.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1973. V. 69, N 5—6. P. 708.

21. Garner A., Wilkinson F.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 45, N 3. P. 432.
22. Минаев Б. Ф., Черкасов А. С.//Оптика и спектр. 1978. Т. 45, вып. 2. С. 264.
23. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Лауринас В. Ч., Левшин Л. В. //Оптика и спектр. 1986. Т. 60, вып. 1. С. 205.
24. Брюханов В. В., Ибраев Н. Х., Кецле Г. А., Левшин Л. В. и др.// //Журн. прикл. спектр. 1986. Т. 45, № 6. С. 930.
25. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Минаев Б. Ф.// //Оптика и спектр. 1978. Т. 45, вып. 6. С. 1090.
26. Merrifield R. E.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48, N 9. P. 4318.
27. Керрингтон А., Мак Лечман. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир. 1970.
28. Кецле Г. А., Левшин Л. В., Мельников Г. В., Минаев Б. Ф.// //Оптика и спектр. 1981. Т. 51, № 4. С. 665.
29. Wawilov S. I., Lewshin W. L. Z. Phys. 1926. Bd 35, H. 11—12. S. 920.
30. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Физматгиз, 1959.
31. Свешников Б. Я., Ермолаев В. Л.//ДАН СССР. 1950. Т. 71, вып. 4. С. 647.
32. Krishna V., Goodman L.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 912.
33. Градюшко А. Т., Соловьев К. Н., Цвирко М. П.//Оптика и спектр. 1976. Т. 41, вып. 1. С. 57.
34. Pavlopoulos T., El-Sayed M.//J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 1082.
35. Лоуэр С., Эль-Сайе М.//УФН. 1968. Т. 94, вып. 2. С. 289.
36. Roy J. K., Goodman L.//J. Mol. Spectrosc. 1966. V. 19, N 4. P. 389.

ГЛАВА 5

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

§ 5.1. Влияние растворителя на электронные спектры органических веществ

При введении веществ в различные растворители обычно наблюдается заметное изменение их электронных спектров поглощения и люминесценции по сравнению со спектрами этих же веществ, находящихся в газовой фазе. При этом происходит как изменение абсолютной величины поглощательной и излучательной способности молекул, так и смещение спектров вдоль шкалы волн [1]. Это связано с тем, что исследуемые молекулы в этом случае находятся под действием не только поля световой волны, но и поля межмолекулярных сил, окружающих частиц среды. Причем изменение спектральных характеристик растворенных молекул в растворе существенно зависит от величины этих межмолекулярных взаимодействий.

Межмолекулярные взаимодействия в растворах с учетом общности их проявлений принято делить на универсальные и специфические. Универсальные взаимодействия связаны с коллективным влиянием всей совокупности окружающих молекул раст-

ворителя на молекулы растворенного вещества. Это взаимодействие определяется макроскопическими характеристиками среды (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и показатель преломления). Специфические взаимодействия возникают благодаря взаимодействию исследуемых молекул с одной или несколькими соседними молекулами растворителя (это, в частности, образование водородных связей и комплексов с переносом заряда).

Универсальные взаимодействия. К универсальным (коллективным) взаимодействиям обычно относятся вандерваальсовские силы притяжения, которые имеют общий характер и проявляются во всех без исключения растворах. Для описания взаимодействия между молекулами необходимо знать величину силы $F(y)$ или потенциала $\varphi(y)$ этих взаимодействий:

$$F(y) = -\frac{d\varphi(y)}{dy}, \quad \varphi(y) = \int F(y)\,dy, \tag{5.1.1}$$

где y — расстояние между взаимодействующими молекулами.

Потенциал взаимодействия двух молекул φ может быть представлен в виде суммы, слагаемые которой учитывают межмолекулярные силы различной природы. Так, для потенциала универсальных вандерваальсовских взаимодействий можно записать

$$\varphi_{\text{ун}} = \varphi_{\text{ор}} + \varphi_{\text{инд}} + \varphi_{\text{дисп}}, \tag{5.1.2}$$

где $\varphi_{\text{ор}}$, $\varphi_{\text{инд}}$, $\varphi_{\text{дисп}}$ — потенциалы ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий соответственно.

Диполь-дипольное взаимодействие между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя, имеющими постоянные дипольные моменты μ_1 и μ_2, вызывает их ориентацию таким образом, чтобы энергия взаимодействия между ними была минимальна. Такие диполь-дипольные взаимодействия получили название ориентационных. Потенциал ориентационных взаимодействий определяется формулой Кеезома [2]:

$$\varphi_{\text{ор}}(y) = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kTy^6}, \tag{5.1.3}$$

где y — расстояние между взаимодействующими молекулами. Кроме диполь-дипольного взаимодействия возможны взаимодействия моментов более высокого порядка. Одновременно в растворе существуют также следующие межмолекулярные взаимодействия.

1. Взаимодействия между молекулами растворенного вещества, имеющими постоянный дипольный момент, и дипольными моментами, индуцированными в молекулах растворителя, в том случае, когда растворенное вещество полярно, а растворитель неполярен.

2. Взаимодействия между молекулами растворителя, имеющими постоянный дипольный момент, и молекулами растворен-

ного вещества, у которых молекулы растворителя индуцируют дипольный момент. Это имеет место в том случае, когда растворитель полярен, а растворенное вещество неполярно.

3. Взаимодействия между дипольным моментом перехода молекулы растворенного вещества и диполями, наведенными им у молекул растворителя, — в том случае, когда молекулы растворенного вещества и растворителя не имеют постоянного дипольного момента.

Так как все эти три вида взаимодействия характеризуются наличием одного дипольного момента и возникновением второго (индуктивно наведенного), они получили название индукционного взаимодействия. Его потенциал определяется формулой Дебая [3]:

$$\varphi_{\text{инд}}(y) = -\frac{\sigma_1\mu_1^2 + \sigma_2\mu_2}{y^6}, \tag{5.1.4}$$

где σ_1 и σ_2 — изотропные поляризуемости взаимодействующих молекул (определяют способность электронной оболочки молекулы смещаться под влиянием возбуждающей световой волны), μ_1, μ_2 — дипольные моменты взаимодействующих молекул, один из которых индуктивно наведенный.

Кроме взаимодействий этих двух типов существуют также дисперсионные взаимодействия, которые присущи как полярным, так и неполярным молекулам. Дисперсионные взаимодействия являются следствием того, что электронные переходы вызывают изменение в распределении электронных плотностей молекул растворенного вещества. За счет таких колебаний электронной плотности в этих молекулах индуцируются мгновенные диполи, которые и взаимодействуют между собой. Потенциал дисперсионных взаимодействий определяется выражением, полученным Лондоном [4]:

$$\varphi_{\text{дисп}}(y) = -\frac{3}{2}\,\frac{E_{D1}E_{D2}}{E_{D1}+E_{D2}}\,\frac{\sigma_1\sigma_2}{y^6}, \tag{5.1.5}$$

где E_{D1} и E_{D2} — энергии ионизации молекул растворенного вещества и растворителя соответственно.

Для расчета изменений электронных спектров молекул в растворе за счет вандерваальсовских взаимодействий необходимо знать их энергию. Точное определение энергии взаимодействия в настоящее время не удается осуществить. Поэтому для проведения расчетов электронных спектров растворов органических веществ вводятся различные модельные представления об их строении. Самое большое распространение получила модель Онзагера, который рассматривал молекулу вещества в виде сферической полости радиуса r, в центре которой располагается точечный диполь μ. Для такой модели эффективное локальное поле

$E^{п}_{эфф}$, действующее на молекулу, будет равно сумме двух слагаемых:

$$E^{п}_{эфф}=E_1^{п}+E_2^{п}, \qquad (5.1.6)$$

где $E_1^{п}$ — напряженность среднего макроскопического поля, действующего на систему, $E_2^{п}$ — напряженность реактивного поля, возникающего в результате поляризации окружающего молекулу диэлектрика под действием ее дипольного момента. Причем дипольный момент молекулы будет равен

$$\mu=\mu_0+\sigma E^{п}_{эфф}, \qquad (5.1.7)$$

где μ_0 — дипольный момент изолированной молекулы.

Напряженность среднего макроскопического поля определяется выражением

$$E_1^{п}=3\varepsilon E^{п}/(2\varepsilon+1), \qquad (5.1.8)$$

где $E^{п}$ — напряженность поля падающей световой волны, ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Напряженность реактивного поля равна

$$E_2^{п}=2\mu\sigma/r^3, \qquad (5.1.9)$$

где σ — поляризуемость растворителя.

В случае, когда поляризуемость растворителя возникает в результате подвижности дипольных моментов его молекул, для σ можно записать

$$\sigma(\varepsilon)=(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1). \qquad (5.1.10)$$

Эта компонента поляризуемости растворителя называется низкочастотной. Поляризуемость, возникающая в результате подвижности электронов (высокочастотная), является функцией показателя преломления n:

$$\sigma(n)=(n^2-1)/(2n^2+1). \qquad (5.1.11)$$

Разность между этими компонентами, равная

$$\Delta\sigma=\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}-\frac{n^2-1}{2n^2+1}, \qquad (5.1.12)$$

называется ориентационной поляризуемостью. В этом случае, если растворитель не имеет дипольного момента, σ=0.

Реактивное поле $E_2^{п}$ будет равно

$$E_2^{п}=\frac{2\mu}{r^3}(\sigma(n)+\Delta\sigma). \qquad (5.1.13)$$

Таким образом, эффективное поле Онзагера определяется не только обобщенными макроскопическими параметрами ε и n, но и такими микрохарактеристиками, как μ и σ. Некоторые добавления к этой модели были сделаны Беттчером [5], который при-

писал величине r смысл эффективного радиуса молекулы и предложил экспериментальные методы его определения. Модель Онзагера — Беттчера является в настоящее время наиболее общей физической моделью системы «исследуемая молекула — среда».

Влияние воздействия растворителя на электронные спектры молекул можно оценить, рассчитав взаимодействие реактивного поля с дипольным моментом молекулы в основном μ_g и возбужденном μ_e состояниях. Так как частоты поглощения и люминесценции определяются значением электронной энергии, то влияние межмолекулярных сил должно изменять структуру элект-

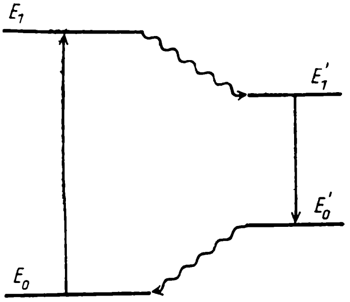


Рис. 77. Четырехуровневая схема энергетических уровней молекулы в полярном растворителе

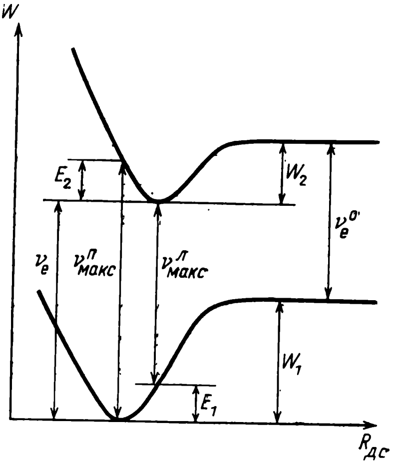


Рис. 78. Потенциальные кривые комплексов с водородной связью

ронных уровней. Рассмотрим схему процессов (рис. 77), протекающих в реактивных полях при возбуждении и испускании света молекулами (так называемая четырехуровневая схема молекулы).

Пусть E_0 и E_1 — основное и возбужденное состояния изолированной молекулы. В растворе значение электронной энергии молекулы изменяется на величину энергии взаимодействия с окружением. На схеме — это E_0' и E_1'. Согласно принципу Франка — Кондона электронные переходы совершаются со скоростями, значительно большими скоростей движения ядер в молекулах. Поэтому, когда молекула поглощает фотон, она оказывается на неравновесном уровне (возбужденном состоянии, по Франку — Кондону), в котором геометрия молекулы и конфигурация сольватной оболочки остаются такими же, как для основного состояния. Затем после возбуждения происходит переориентация

молекул растворителя, которая приводит к образованию равновесного возбужденного состояния E_1' (рис. 77). Из этого равновесного состояния происходит излучение света, в результате чего образуется неравновесное состояние E_0'. Далее в результате релаксации сольватной оболочки молекул образуется равновесное состояние E_0. Исходя из приведенной схемы, можно определить смещение спектров поглощения и люминесценции растворов относительно спектров паров.

Основываясь на этих представлениях и учитывая развитие вандерваальсовских универсальных взаимодействий в растворах, Н. Г. Бахшиев разработал теорию, позволяющую связать смещение спектров поглощения и люминесценции относительно спектров их паров с рядом физических характеристик молекул растворителя и растворенного вещества [1]. Полученное им выражение для смещения максимума спектра люминесценции имеет вид

$$\Delta\nu_л = \frac{1}{hcr^3}\frac{(2n^2+1)^2}{(n^2+2)^2}\left[2\mu_e(\mu_g\cos\beta-\mu_e)\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}+\right.$$
$$\left.+(\mu_g^2-2\mu_g\mu_e+\mu_e^2)\frac{n^2-1}{n^2+2}+P\frac{n^2-1}{n^2+1}\right], \qquad (5.1.14)$$

где β — угол между дипольными моментами молекулы в основном и возбужденном состояниях, P — параметр, учитывающий дисперсионное взаимодействие и зависящий от силы осциллятора исследуемой полосы.

Полученное соотношение подвергалось широкой экспериментальной проверке, причем в большинстве случаев наблюдалось хорошее согласие теории с опытом. Вместе с тем было найдено значительное число растворителей, смещение спектров поглощения и люминесценции в которых не соответствовало зависимости типа (5.1.14). Эти отступления объясняются развитием сильных специфических взаимодействий.

Специфические взаимодействия. Эти взаимодействия происходят с одной или несколькими соседними молекулами и зависят от специфических химических свойств как молекул растворенного вещества, так и молекул растворителей. Специфические эффекты могут быть обусловлены водородными связями, кислотно-основными взаимодействиями или взаимодействиями с переносом заряда.

Энергия специфических взаимодействий составляет единицы кДж/моль, что намного меньше энергии химической связи (сотни кДж/моль) и больше энергии вандерваальсовских взаимодействий (доли кДж/моль).

Рассмотрим специфические взаимодействия на примере образования водородных связей. Водородная связь (Н-связь) возникает между двумя какими-нибудь функциональными группами R_1DH и CR_2, принадлежащими одной или разным молекулам. Схематически эта связь изображается следующим образом:

$$R_1D{-}H\cdots CR_2, \qquad (5.1.15)$$

где водород кроме основной химической связи D—H образует квазихимическую (более слабую) связь H···C.

Взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, результатом которых является образование водородных связей, могут сильно влиять на их люминесцентные характеристики. Пусть молекула растворенного вещества А находящегося в невозбужденном состоянии, способна образовать водородную связь с молекулой растворителя (или другого невозбужденного растворенного вещества) Б. Кроме того, образование связанного водородного комплекса (состоящего из молекул указанных двух веществ) может происходить и в возбужденном состоянии, причем это может осуществляться двумя путями. Прежде всего в результате возбуждения такого комплекса, ранее существовавшего в основном состоянии (звездочка означает возбужденное состояние):

$$\text{АБ} \xrightarrow{h\nu} (\text{АБ})^*. \qquad (5.1.16)$$

Второй вариант: за время жизни возбужденной молекулы А может произойти образование водородной связи с невозбужденной молекулой Б, в результате чего возникает возбужденный комплекс:

$$\text{А} \xrightarrow{h\nu} \text{А}^*;\ \text{А}^* + \text{Б} \rightarrow (\text{АБ})^*. \qquad (5.1.17)$$

В первом случае образование водородной связи молекул А с молекулами Б будет оказывать влияние как на спектр поглощения, так и на спектр флуоресценции вещества А. Во втором случае, когда образование водородной связи происходит только после возбуждения вещества А, в результате образования возбужденного комплекса изменится только его спектр флуоресценции.

Для объяснения связи спектральных сдвигов с энергией водородной связи воспользуемся потенциальными кривыми комплекса $R_1D{-}H\cdots CR_2$ как функциями, расстояния R между атомами D и C [2]. На рис. 78 представлены такие потенциальные кривые для основного S_0 и возбужденного S_1 состояний, которые имеют минимумы, соответствующие равновесному состоянию комплекса. При $R_{DC} \to \infty$ энергия комплекса приближается к энергии свободной системы (системы без водородной связи). При этом частота 0—0-перехода в свободной системе равна ν_0^e. Величина энергии водородной связи в возбужденном состоянии равна W_2, а в основном — W^1 (рис. 78). Поглощение и испускание света комплексом происходит в соответствии с принципом Франка — Кондона. Наиболее вероятными оказываются переходы в поглощении $\nu^{п}_{макс}$ и люминесценции $\nu^{л}_{макс}$, происходящие в основном из минимумов потенциальных кривых (ν_e — частота 0—0-перехода комплекса).

Из энергетических диаграмм, представленных на рис. 78, можно записать соотношения для основных параметров рассматриваемой системы [2]:

$$h\Delta\nu_e = h(\nu_e - \nu_e^0) = W_1 - W_2, \quad (5.1.18)$$

$$h\Delta\nu^{п}_{макс} = h(\nu^{п}_{макс} - \nu_e^0) = W_1 - W_2 + E_2, \quad (5.1.19)$$

$$h\Delta\nu^{л}_{макс} = h(\nu^{л}_{макс} - \nu_e^0) = W_1 - W_2 - E_1, \quad (5.1.20)$$

где E_1 и E_2 — энергии неравновесных колебательных уровней (основного и возбужденного состояния соответственно), на которые попадает молекула в результате процессов возбуждения и люминесценции.

Из выражений (5.1.18)—(5.1.20) следует, что сдвиг частот как электронного перехода, так и максимумов поглощения и люминесценции зависит от разности энергий водородной связи в основном и возбужденном электронных состояниях. Поэтому эти спектральные сдвиги будут зависеть от природы уровней, участвующих в таких переходах. Так, при $\pi\pi^*$-переходах молекула в возбужденном состоянии образует более прочные водородные связи, чем в основном. Поэтому для возбужденных $\pi\pi^*$-состояний по мере возрастания у растворителей способности к образованию водородных связей происходит длинноволновый сдвиг спектров как поглощения, так и люминесценции, однако величина сдвига спектра флуоресценции обычно больше величины сдвига спектра поглощения. Наоборот, при возбуждении $n\pi^*$-состояний молекул образование водородных связей в возбужденном состоянии менее вероятно, чем в основном. Поэтому, в то время как спектры поглощения при таких переходах будут смещаться в коротковолновую область с увеличением способности растворителя к образованию водородных связей, спектры флуоресценции окажутся нечувствительными к этим изменениям свойств растворителя.

Известно несколько приближенных способов учета влияния склонности растворителя к образованию водородных связей с растворенными молекулами на спектрально-люминесцентные характеристики последних. Так, в [6] был введен параметр α, отражающий возможность растворителя образовывать водородную связь с растворенной молекулой. На рис. 79 представлены зависимости максимумов спектров поглощения $\nu^{п}_{макс}$ и люминесценции $\nu^{л}_{макс}$ для красителя эритрозина, растворенного в растворителях с различным значением α [7]. Из него видно, что значения частот максимумов спектров поглощения и люминесценции в зависимости от величины α укладываются на прямые линии, которые могут быть описаны уравнениями

$$\nu^{п}_{макс} = 18\,600 + 800\alpha, \quad (5.1.21)$$

$$\nu^{л}_{макс} = 17\,400 + 600\alpha. \quad (5.1.22)$$

Более крутая зависимость $\nu^{п}_{макс}(\alpha)$ свидетельствует о том, что возбужденное состояние молекул эритрозина при образова-

нии водородных связей с молекулами растворителей стабилизируется слабее, чем основное. Следовательно, при возбуждении происходит ослабление водородных связей, образующихся между

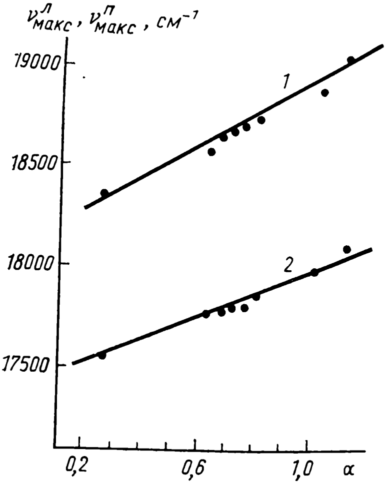


Рис. 79. Положение максимумов спектров поглощения $\nu^{п}_{макс}$ (1) и флуоресценции $\nu^{л}_{макс}$ (2) растворов эритрозина с различными значениями α

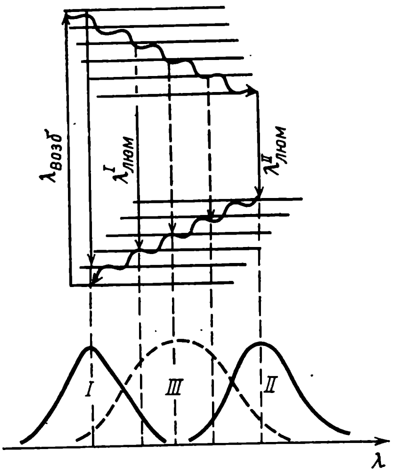


Рис. 80. Схема ориентационного континиума

молекулами красителя и растворителя. Таким образом, изучение комплексов с водородной связью методами электронной спектроскопии позволяет существенно расширить информацию об их свойствах.

§ 5.2. Неоднородное уширение спектров в растворах органических молекул

При рассмотрении межмолекулярных взаимодействий автоматически полагалось, что время релаксации растворителя τ_R много меньше среднего времени жизни возбужденного состояния молекул $\tau_{фл}$. В этом случае излучение должно происходить из релаксированного состояния после установления равновесия между растворителем (сольватной оболочкой) и новым распределением электронов возбужденной молекулы. Однако в реальных молекулярных системах процессы релаксации молекул растворителя имеют временную зависимость. Особенно ярко кинетика релаксации молекул растворителя сказывается на зависимости спектров флуоресценции от температуры. В этом случае вариация температуры вызывает существенные изменения в соотноше-

нии между средним временем жизни возбужденного состояния молекулы $\tau_{фл}$ и временем релаксации растворителя τ_R.

В растворах за счет теплового (флуктуационного) движения молекул растворителя возникают различные элементарные ячейки (сольваты), включающие в себя флуоресцирующую молекулу (активатор) и ее ближайшее окружение. Эти сольваты обладают различными конфигурациями своих оболочек и поэтому на различные молекулы растворенного вещества будут действовать отличающиеся локальные электрические поля. Так как положение электронных спектров, а также частота 0—0-перехода ν_{00} зависят от величины локального поля R, действующего на молекулу, то в таких растворах наблюдается статистический разброс частот чисто электронного перехода ν_{00}, т. е. неоднородное уширение спектров.

Проявлением межмолекулярных взаимодействий и их флуктуационного характера является также хаотическое поступательное и вращательное движение растворенных молекул. При этом молекула может двигаться как целое вместе с окружающей ее сольватной оболочкой.

Для объяснения процессов неоднородного уширения спектров растворов органических веществ привлекались различные энергетические диаграммы. Первой из них была схема ориентационного континиума [8], представленная на рис. 80. В отличие от четырехуровневой системы, рассмотренной в § 5.1, в ней полагалось, что в растворе существует не два центра, а непрерывный статистический набор различных конфигураций молекул с различными реактивными полями R. При этом флуоресценция может происходить из целого ряда различных, частично релаксированных состояний, обозначенных на рис. 80 цифрами I и II. В нижней части рисунка приведены спектры люминесценции, соответствующие испусканию из первично возбужденного и релаксированного состояний соответственно. Если $\tau_R \approx \tau_{фл}$, то наблюдается промежуточный спектр (на рис. 80 обозначен цифрой III). Его ширина больше ширины спектров I и II, так как в этом случае испускание происходит не только из состояний I и II, но и из множества других частично релаксированных состояний.

Другой моделью полярного раствора является схема потенциальных кривых, предложенная Б. И. Степановым, которая представляет собой зависимость электронной энергии E от совокупности координат молекул окружения x в возбужденном и основном состояниях (рис. 81). Так как дипольные моменты молекул при возбуждении изменяются, то минимумы потенциальных кривых $S_0(x)$ и $S_1(x)$ будут сдвинуты друг относительно друга. (На рис. 81 представлен случай, когда дипольный момент молекул в возбужденном состоянии больше их дипольного момента в основном состоянии.) В невозбужденной системе в основном состоянии устанавливается равновесное больцмановское распределение по координатам x. Если происходит возбуждение такой системы, то согласно принципу Франка — Кондона конфигурация

сольватных оболочек в состоянии S_1 не меняется. В этом случае возбужденные молекулы находятся в неравновесном окружении. Вследствие этого со временем происходят процессы перестройки их сольватных оболочек. Если время такой перестройки меньше среднего времени жизни возбужденных молекул, то их сольваты приходят в равновесное состояние. Величина релаксационного смещения возбужденного уровня при этом зависит от частоты возбуждения, уменьшаясь по мере продвижения в длинноволно-

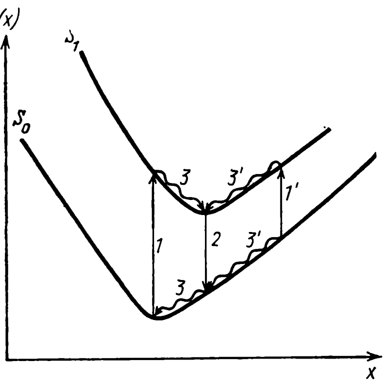


Рис. 81. Схема потенциальных кривых Б. И. Степанова: 1,1′ — поглощение; 2 — дезактивация; 3,3′ — релаксационные процессы

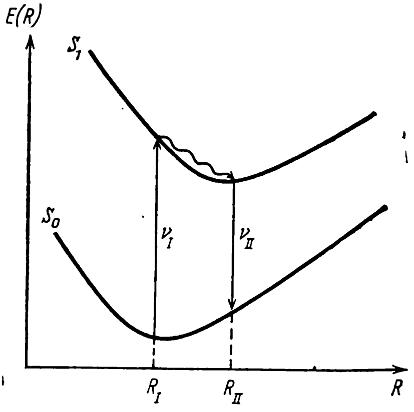


Рис. 82. Зависимость потенциальной энергии конфигурационного взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами сольватных оболочек в зависимости от величины реактивного поля R (полевая диаграмма); S_0, S_1 — основное и возбужденное электронно-колебательное-ориентационное состояния молекул

вую область. Основным недостатком этой схемы является абстрактное представление в пространстве ориентационных координат x (так как неясно, каким образом можно графически представить заданную конфигурацию сольвата).

А. Н. Рубиновым и В. И. Томиным была предложена диаграмма ориентационных состояний [9], которая в настоящее время позволяет наиболее наглядно описать процессы, вызывающие неоднородное уширение спектров растворов. В этой диаграмме для описания конфигурационной структуры сольватов вместо набора ориентационных кооординат используется напряженность реактивного электрического поля, создаваемого сольватной оболочкой (R). Причем зависимость потенциальной энергии конфигурационного взаимодействия сольвата от реактивного поля имеет вид параболы с минимумом для основного состояния в точ-

ке $R=R_{\rm I}$ и возбужденного — $R=R_{\rm II}$. $R_{\rm I}$ и $R_{\rm II}$ определяются из следующих формул:

$$R_{\rm I}=\sigma\mu_{\rm I}, \qquad (5.2.1)$$

$$R_{\rm II}=\sigma\mu_{\rm II}, \qquad (5.2.2)$$

где σ — поляризуемость молекул растворителя, $\mu_{\rm I}$ и $\mu_{\rm II}$ — дипольные моменты молекулы в основном и возбужденном состояниях. На рис. 82 представлена полевая диаграмма потенциальной энергии сольвата. В соответствии с принципом Франка — Кондона поглощательные и излучательные переходы на этой диаграмме могут происходить только по вертикали. При наличии реактивного поля напряженностью R частота чисто электронного перехода может быть определена из выражения

$$h\nu_{\text{эл}}=h\nu_{\text{эл}}^0-(\Delta\mu R), \qquad (5.2.3)$$

где $\Delta\mu$ — разница дипольных моментов в возбужденном и основном состояниях, $\nu^0_{\text{эл}}$ — частота электронного перехода изолированной молекулы. Как видно из полевой диаграммы (рис. 82), неоднородный ансамбль молекул имеет две характерные частоты электронного перехода $\nu_{\rm I}$ и $\nu_{\rm II}$. Частота $\nu_{\rm I}$ соответствует 0—0-переходу сольватов, являющихся равновесными, в основном, а частота $\nu_{\rm II}$ — в возбужденном состояниях. Эти частоты определяются следующими выражениями [9]:

$$h\nu_{\rm I}=h\nu^0_{\text{эл}}-\Delta\mu\mu_{\rm I}\sigma, \qquad (5.2.4)$$

$$h\nu_{\rm II}=h\nu_{\rm I}-(\Delta\mu)^2\sigma. \qquad (5.2.5)$$

Конфигурационное уширение уровней будет оказывать влияние на электронные спектры поглощения и люминесценции растворов, которые в этом случае следует рассматривать, как электронно-колебательно-ориентационные. Для построения таких спектров поглощения и люминесценции необходимо знать функцию распределения вероятностей перехода по конфигурационным состояниям сольватов и функцию распределения молекул растворенного вещества по колебательным состояниям. Причем так как коэффициент Эйнштейна B для поглощения характеризует однородный контур полосы поглощения, а коэффициент Эйнштейна A для спонтанного излучения — однородный контур полосы испускания (см. (1.5.12) и (1.5.13)), то распределения интенсивностей в полосах поглощения и люминесценции можно записать

$$I_{\text{погл}}(\nu)=h\nu\int_0^\infty \rho(\nu_{\text{эл}})B(\nu_{\text{эл}}-\nu)\,d\nu_{\text{эл}}, \qquad (5.2.6)$$

$$I_{\text{исп}}(\nu)=n^*h\nu\int_0^\infty \rho^*(\nu_{\text{эл}})A(\nu-\nu_{\text{эл}})\,d\nu_{\text{эл}}, \qquad (5.2.7)$$

где n^* — число возбужденных молекул, $\rho(\nu_{эл})$ и $\rho^*(\nu_{эл})$ — распределения сольватов по частотам электронного перехода при поглощении и излучении света молекулами растворенного вещества. Так как время жизни невозбужденных сольватов велико, то их распределение по частотам электронного перехода при поглощении имеет вид

$$\rho(\nu) = cg(\nu)\exp(-(\nu-\nu_I)/\Delta\nu)^2, \qquad (5.2.8)$$

где

$$\Delta\nu = \Delta\mu\sqrt{2\sigma kT}/h. \qquad (5.2.9)$$

В формуле (5.2.8) c— константа, g — статистический вес состояния с определенной энергией. Выражение (5.2.9) характеризует величину неоднородного уширения спектра поглощения, которая, как видно из этой формулы, зависит от поляризуемости растворителя, изменения дипольного момента молекулы растворенного вещества при возбуждении и температуры.

Так как поляризуемость σ связана с диэлектрической проницаемостью среды и размером молекулы растворенного вещества, то величина неоднородного уширения спектра поглощения будет определяться этими параметрами. Причем зависимость между $\Delta\nu$ и размерами молекулы растворенного вещества обратно пропорциональная: чем меньше молекула, тем сильнее эффект неоднородного уширения спектра.

При возбуждении некоторого ансамбля частиц спектральная ширина наблюдаемого спектра испускания будет зависеть от соотношения между $\tau_{фл}$ и τ_R.

Если выполняется условие

$$\tau_{фл} > \tau_R, \qquad (5.2.10)$$

то за время возбужденного состояния происходит установление равновесного распределения сольватов по конфигурационной энергии. В этом случае распределение сольватов по частотам электронного перехода гауссово [9]:

$$\rho^*(\nu_{эл}) = cg^*(\nu_{эл})\exp(-(\nu_{II}-\nu)/\Delta\nu)^2. \qquad (5.2.11)$$

При наблюдении флуоресценции в стационарном режиме будет наблюдаться один и тот же спектр, который не зависит от $\nu_{возб}$, т. е. неоднородная система будет вести себя в спектральном отношении так же, как и однородная. Однако если использовать технику кинетической спектроскопии и измерять «мгновенные» спектры флуоресценции, то при условии

$$\Delta t < \tau_R, \qquad (5.2.12)$$

где Δt — время измерения, будет наблюдаться зависимость положения спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света. Это связано с тем, что при столь малых временах измерения структура сольватов будет оставаться фиксированной. С увеличе-

нием времени Δt зависимость $\nu_л$ от частоты возбуждающего света становится слабее и при $\Delta t \rightarrow \infty$ исчезает совсем. Такой случай неоднородного уширения спектров получил название динамического. Рис. 83, на котором представлены экспериментальные зависимости $\Delta\nu(t)$ для 3-амино-N-метилфталимида в н-пропаноле от частоты возбуждения [10], характеризует динамическое неоднородное уширение его спектров флуоресценции. Приведенные на нем данные указывают на существование трех типов временных зависимостей положения максимума спектра флуоресценции от частоты возбуждающего света.

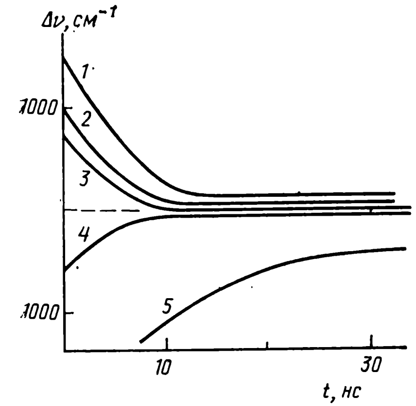


Рис. 83. Зависимости сдвига спектра флуоресценции $\Delta\nu$ от времени для 3-амино-*N*-метилфталимида в *н*-пропаноле при возбуждении различными частотами: 1 — 24096; 2 — 22470; 3 — 21980; 4 — 21500; 5 — 21190 см$^{-1}$

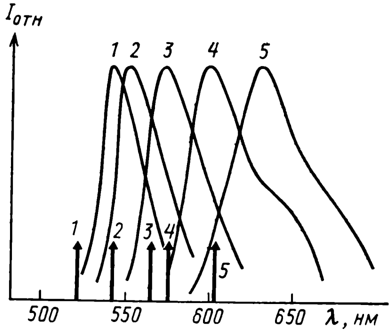


Рис. 84. Батохромное смещение спектра флуоресценции раствора родамина 6Ж в этаноле при $T=77$ К, стрелками отмечены длины волн возбуждения

1. При возбуждении в стоксовой области спектра вблизи его максимума поглощения начальное смещение спектра люминесценции $\Delta\nu(t)>0$; с увеличением времени наблюдения происходит его красное смещение (кривые 1—3) (так называемая релаксация «вниз»).

2. При антистоксовом возбуждении релаксация системы сопровождается коротковолновым смещением спектра люминесценции (кривые 4, 5) (релаксация «вверх»).

3. Третий случай соответствует возбуждению раствора некоторой частотой, которая переводит сольваты с определенных подуровней основного состояния непосредственно в область нулевого ориентационного колебательного подуровня и возбужденного состояния. В результате спектр люминесценции оказывается независимым от времени.

Ситуация существенно меняется, когда выполняется соотношение

$$\tau_{фл} < \tau_R. \qquad (5.2.13)$$

В этом случае ориентационная энергия в возбужденном состоянии неизменна за время жизни $\tau_{фл}$. Вследствие этого функция распределения $\rho^*(\nu_{эл})$ будет зависеть от частоты возбуждающего света $\nu_{возб}$. В общем случае функция распределения $\rho^*(\nu_{эл}, \nu_{возб})$ описывается выражением [9]

$$\rho^*(\nu_{эл}, \nu_{возб}) = n^*(\nu_{эл}, \nu_{возб})/n^*(\nu_{возб}), \qquad (5.2.14)$$

где $n^*(\nu_{эл}, \nu_{возб})$ — число возбужденных сольватов с частотой электронного перехода $\nu_{эл}$, $n^*(\nu_{возб})$ — общее число возбужденных сольватов.

Вследствие того что при условии $\nu_{фл} < \tau_R$ спектральные свойства системы не изменяются за время возбужденного состояния, возникающее при этом неоднородное уширение спектров получило название статического. Характерной его особенностью является зависимость спектра флуоресценции от частоты возбуждения при постоянстве во времени.

Условие (5.2.13) обычно выполняется для твердых растворов. Поэтому экспериментально зависимость спектров люминесценции от частоты возбуждения наблюдалась как для замороженных ($T = 77$ K) растворов, так и для молекул, внедренных в полимерные матрицы. На рис. 84 в качестве примера представлены спектры люминесценции этанольного раствора родамина 6Ж при $T = 77$ K для различных длин волн возбуждающего света [11]. Из него видно, что с увеличением длины волны возбуждающего света наблюдается длинноволновое смещение спектра флуоресценции (такая флуоресценция получила название батохромной). Следует отметить, что при селективном возбуждении отдельных центров с неравновесной конфигурацией молекулы растворенного вещества могут отличаться не только спектральными характеристиками (положением максимума спектра люминесценции и его шириной), но и степенью поляризации и кинетическими параметрами. В качестве примера на рис. 85 представлены зависимости времени затухания флуоресценции $\tau_{фл}$ раствора родамина 6Ж в глицерине по его спектру испускания для различных длин волн возбуждающего света [12]. Из него видно, что наблюдается зависимость времени затухания флуоресценции $\tau_{фл}$ глицеринового раствора родамина 6Ж как от частоты возбуждающего света, так и по спектру флуоресценции.

Таким образом, неоднородное уширение спектров характерно для полярных растворов как в твердом, так и в жидком состоянии. Поэтому оно должно учитываться во всех спектроскопических исследованиях.

§ 5.3. Динамическое и статическое тушения люминесценции

Внутри- и межмолекулярные взаимодействия обычно приводят к уменьшению выхода люминесценции исследуемых веществ, т. е. сопровождаются тушением свечения. Существует большое число разновидностей процессов тушения люминесценции, природа которых существенно различается. Это тушение в результате нагревания растворов (температурное тушение), тушение, происходящее при добавлении различных примесей (тушение посторонними примесями), тушение, связанное с увеличением концентрации растворенного вещества (концентрационное тушение) и др.

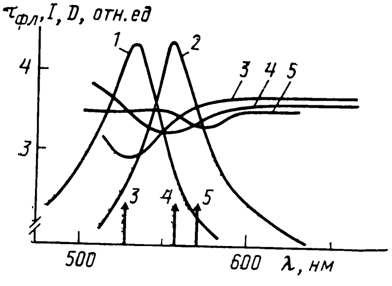


Рис. 85. Зависимости $\tau_{фл}$ глицеринового раствора родамина 6Ж ($C=10^{-6}$ моль/л) (3—5) от длины волны испускания при возбуждении: 3—532 нм; 4—558 нм; 5—570 нм; 1 — спектр поглощения; 2 — спектр флуоресценции

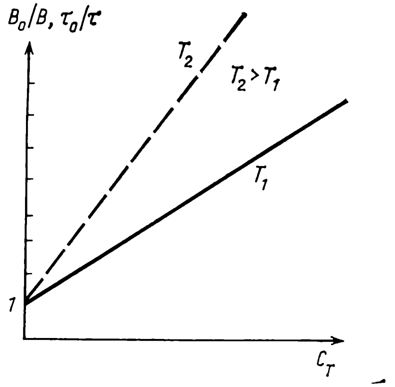


Рис. 86. Схематическое представление зависимостей B_0/B и τ_0/τ от концентрации C_T для динамического тушения: T_1 и T_2 — температура растворов

Для характеристики процессов тушения люминесценции часто используется классификация, предложенная С. И. Вавиловым [13], согласно которой все виды тушения делятся на тушения первого и второго рода.

Тушением первого рода названы процессы, в которых выход люминесценции уменьшается при воздействиях на невозбужденные молекулы вещества (такое тушение также носит название статического). Под тушением второго рода понимают процессы, в которых выход люминесценции уменьшается при воздействии на возбужденные молекулы вещества. Происходящая при этом безызлучательная дезактивация возбужденных молекул развивается либо вследствие передачи энергии от возбужденных молекул к невозбужденным, либо благодаря переходу энергии возбуждения в энергию колебаний ядер.

При тушении люминесценции первого рода средняя длительность возбужденного состояния молекул τ сохраняется постоянной, так как в возбужденное состояние переходят лишь те из них, которые избежали внешних воздействий; при тушении второго рода из-за воздействия на возбужденные молекулы вещества τ изменяется. Пользуясь этой классификацией, можно однозначно установить природу исследуемого тушения люминесценции.

Динамическое тушение. Многие посторонние примеси, добавляемые к растворам люминесцирующих соединений, приводят к развитию тушения люминесценции. Этот вид тушения люминесценции наблюдается у газов, жидкостей и твердых веществ. Тушителями могут быть различные вещества, как неокрашенные (не имеющие заметной полосы поглощения в видимой области спектра), так и окрашенные (обладающие интенсивной видимой полосой поглощения).

Первоначально рассмотрим тушение, связанное со случайными столкновениями между молекулами флуоресцирующего вещества и молекулами тушителя. Такой вид тушения получил название динамического. Его кинетика характеризуется формулой Штерна—Фольмера:

$$B_0/B = 1 + K_д C_т, \tag{5.3.1}$$

где $K_д$ — константа динамического тушения, $C_т$ — концентрация тушителя, B_0 и B — выход люминесценции в отсутствие и при наличии тушителя соответственно. Константа $K_д$ определяется уравнением

$$K_д = \beta \tau_0 Z, \tag{5.3.2}$$

где Z — число встреч между молекулами люминесцирующего вещества и молекулами тушителя в единицу времени; $\tau_0 Z$ — число встреч возбужденной молекулы люминесцирующего вещества с молекулами тушителя за время ее возбужденного состояния; $\beta \ll 1$ — постоянная, характеризующая эффективность встреч молекул (по отношению к тушителю).

Константа динамического тушения $K_д$ может быть также определена из линейной зависимости B_0/B ($C_т$), которая имеет наклон, равный $K_д$, и отсекает на оси y отрезок, равный единице (рис. 86).

В случае концентрированных растворов красителя линейная зависимость (5.3.1) перестает выполняться. С. И. Вавилов, И. М. Франк и Б. Я. Свешников [13] разработали диффузионную теорию тушения люминесценции растворов посторонними примесями. Учитывая диффузию молекул за время τ_0 (в результате броуновского вращательного движения), авторы получили выражение для числа встреч Z в зависимости от вязкости η раствора. При этом они исходили из представления о наличии некоторой сферы действия у возбужденной молекулы люминесцирующего вещества, попадая в которую молекула тушителя оказывает на нее тушащее действие. На основе этих представлений было полу-

чено соотношение, связывающее относительный выход свечения B_0/B с концентрацией тушителя $C_т$, вязкостью растворителя η и температурой среды T:

$$B/B_0 = \left(1 + \beta\tau_0 C_т \frac{2(d_1 + d_2)}{3d_1 d_2} \frac{kT}{\eta}\right)\delta, \qquad (5.3.3)$$

где d_1 и d_2 — радиусы сталкивающихся молекул люминесцирующего вещества и тушителя, δ — поправочный множитель, зависящий от β, τ_0, $C_т$, (d_1+d_2) и коэффициента диффузии, k — константа Больцмана.

Вследствие того что динамическое тушение представляет собой процесс, который дезактивирует возбужденное состояние молекулы, времена затухания люминесценции в отсутствие (τ_0) и в присутствии (τ) тушителя будут различаться:

$$\tau_0 = 1/K_{фл}, \qquad (5.3.4)$$

$$\tau = (K_{фл} + K_д C_т)^{-1}, \qquad (5.3.5)$$

где $K_{фл}$ — константа скоростей излучательной дезактивации возбужденного состояния молекулы.

Откуда следует, что

$$\tau_0/\tau = 1 + \beta\tau_0 Z C_т = 1 + K_д C_т. \qquad (5.3.6)$$

Сравнение полученного соотношения с формулой (5.3.1) показывает, что для динамического тушения наблюдается одинаковое уменьшение выхода и времени затухания флуоресценции:

$$B_0/B = \tau_0/\tau. \qquad (5.3.7)$$

Следовательно, динамическое тушение — это тушение второго рода (по классификации С. И. Вавилова).

Константа динамического тушения $K_д$ определяется скоростью, с которой взаимодействующие молекулы будут диффундировать друг к другу. В свою очередь, молекулярная константа скорости ($K_с$) процесса, контролируемого диффузией, может быть определена из уравнения Смолуховского [14]:

$$K_с = \frac{4\pi N}{1000}(d_1 + d_2)(D_1 + D_2), \qquad (5.3.8)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии флуоресцирующей молекулы и молекулы тушителя соответственно; N — число Авогадро.

Коэффициенты диффузии можно вычислить из уравнения Стокса—Эйнштейна [15]

$$D_i = kT/6\pi\eta d_i, \qquad (5.3.9)$$

где k — константа Больцмана, η — вязкость растворителя, d_i — радиус молекулы (d_1 — флуоресцирующей, d_2 — тушителя).

Константа скорости динамического тушения $K_д$ связана с K_c через эффективность тушения γ:

$$K_д = \gamma K_c. \qquad (5.3.10)$$

Следовательно, динамическое тушение зависит от диффузии. Из формулы (5.3.9) видно, что повышение температуры увеличивает диффузию молекул и константа $K_д$ пропорциональна температуре T. Это подтверждается данными рис. 86, где схематически представлены зависимости $K_д(C_т)$ для двух температур $T_1 < T_2$.

Статическое тушение связано с образованием нефлуоресцирующих комплексов в основном состоянии. Пусть имеются молекулы люминесцирующего вещества А и тушителя Б. В результате их взаимодействия могут образовываться комплексы в невозбужденном состоянии по схеме

$$А + Б \rightleftarrows АБ. \qquad (5.3.11)$$

Допустим, доля X молекул А образовала комплексы АБ с молекулами Б. Так как интенсивность люминесценции будет пропорциональна концентрации молекул люминесцирующего вещества, не участвующих в комплексообразовании, то для В (интенсивности люминесценции раствора в присутствии тушителя) можно записать

$$B = Z(1 - X)C_А, \qquad (5.3.12)$$

где Z — коэффициент пропорциональности, $C_А$ — концентрация молекул А. Интенсивность люминесценции раствора без тушителя B_0 будет равна

$$B_0 = ZC_А, \qquad (5.3.13)$$

откуда

$$\frac{B_0 - B}{B} = \frac{X}{1 - X}. \qquad (5.3.14)$$

Правая часть выражения (5.3.14) представляет собой константу равновесия образованных комплексов без ее нормировки на концентрацию. Так как считается, что каждая молекула тушителя Б вступает во взаимодействие с молекулой А, в результате которого образовывается комплекс, то его концентрация равна концентрации тушителя $C_т$. С учетом этого (5.3.14) можно преобразовать к следующему виду:

$$\frac{B_0}{B} = 1 + K_{ст}C_т, \qquad (5.3.15)$$

где $K_{ст}$ — константа равновесия образованного комплекса.

Таким образом, статическое тушение также описывается уравнением типа Штерна—Фольмера, но константа тушения представляет собой константу равновесия образованного комплекса.

На рис. 87 представлена зависимость B_0/B от концентрации тушителя $C_т$.

Так как связанные в комплексах молекулы А, как правило, не флуоресцируют, а люминесцирующие молекулы не взаимодействуют с тушителем, то среднее время возбужденного состояния не будет зависеть от концентрации тушителя $C_т$. Поэтому для статического тушения во всех области концентрации $C_т$ $\tau/\tau_0=1$ (рис. 87).

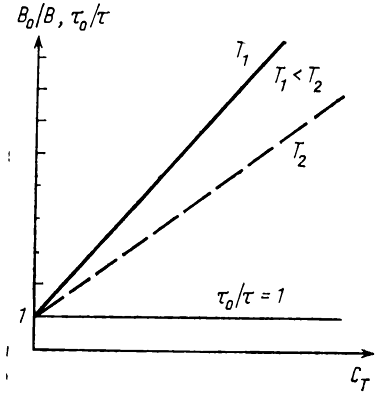


Рис. 87. Схематическое представление зависимостей B_0/B и τ_0/τ от концентрации C_T для статического тушения: T_1, T_2 — температура растворов

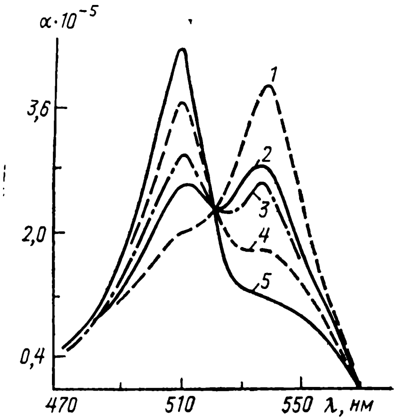


Рис. 88. Зависимость спектра поглощения родамина 6Ж в смеси пропилового спирта (10%) с CCl_4 (90%) от концентрации растворов (в г/мл): 1 — $1\cdot10^{-6}$; 2 — $1\cdot10^{-5}$; 3 — $5\cdot10^{-5}$; 4 — $1\cdot10^{-4}$; 5 — $5\cdot10^{-4}$

Существуют и другие отличия динамического тушения от статического. Так, увеличение температуры раствора уменьшает стабильность комплексов и тем самым значение константы статического тушения $K_{ст}$, в то время как константа динамического тушения $K_д$ с ростом температуры увеличивается. На рис. 87 для статического тушения представлены зависимости B_0/B ($C_т$) при двух температурах T_1 и T_2 ($T_1<T_2$). Динамическое тушение люминесценции влияет только на возбужденные состояния, поэтому оно не сказывается на спектрах поглощения. В отличие от него статическое тушение обычно сопровождается изменением спектра поглощения. Такие изменения возникают при процессах ассоциации сложных органических молекул.

§ 5.4. Влияние молекулярной ассоциации на оптические свойства люминесцирующих растворов

Увеличение концентрации раствора люминесцирующего вещества обычно сопровождается развитием молекулярных взаимодействий, часто приводящих к ассоциации его молекул с образованием агрегатов различной сложности. В результате в растворе наряду с мономерными молекулами появляются новые поглощающие, а иногда и излучающие центры. Возникновение ассоциатов существенно изменяет основные оптические свойства раствора (электронные спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход свечения и др.). Экспериментально наблюдаются разнообразные изменения спектров поглощения, происходящих при ассоциации сложных молекул [16]. Это связано со сложными межмолекулярными взаимодействиями в растворах органических соединений и различной природой сил, объединяющих молекулы в ассоциаты. Существует два основных представления о природе таких сил [17]. Образование ассоциатов может происходить как за счет сил Ван-дер-Ваальса, так и благодаря возникновению водородных связей. В случае вандерваальсовского взаимодействия диполь-дипольное притяжение молекул приводит к их сближению и, как следствие, объединению в димеры (ассоциаты, состоящие из двух молекул) или более сложные ассоциаты. Причем при малых молекулярных расстояниях (при больших концентрациях раствора) приобретают значение и силы, связанные с квадрупольным взаимодействием (обратно пропорциональным восьмой степени расстояния между молекулами). Обычно предполагается, что величина вандерваальсовского взаимодействия для молекул красителей не превышает 2 ккал/моль. Однако это не было подтверждено точными экспериментальными данными. Кроме того, в расчетах, выполненных Коулоном и Девисом [18], было показано, что для молекул с мощными π-электронными облаками дисперсионные силы на малых расстояниях могут достигать очень больших значений (энергия взаимодействия более десятка ккал/моль).

Другая точка зрения заключается в том, что объединение молекул красителя в ассоциаты происходит за счет водородных связей. Это предположение подтверждается резкой зависимостью эффективности ассоционного процесса от природы используемого растворителя и структуры молекул красителей. Изменение спектров растворов красителей, свидетельствующее о процессах ассоциации, происходит в основном для соединений, имеющих активную N—H-группу. Водородные связи при этом могут образовываться как непосредственно между молекулами красителей, так и при помощи молекул воды, выполняющих роль промежуточных мостиков. Образование таких водородных связей в ассоциатах было подтверждено измерением инфракрасных спектров поглощения растворов красителей [19; 20].

Наиболее типичны три вида изменений в электронных спектрах поглощения растворов, происходящих при ассоциации их молекул [17]: 1) с увеличением концентрации красителей происходит постепенное уменьшение интенсивности длинноволнового максимума поглощения с одновременным ростом коротковолнового максимума; 2) падение поглощательной способности без существенного изменения формы спектра и положения максимума полосы; 3) образование новой узкой полосы поглощения.

Для объяснения деформаций спектров поглощения растворов, вызванных увеличением их концентрации, обычно применяется теория резонансного взаимодействия. Согласно этой теории изменение электронных спектров поглощения при ассоциации мономеров связано с расщеплением их электронных уровней вследствие резонансного взаимодействия объединившихся молекул. Такой характер спектральных изменений, например, наблюдается при ассоциации молекул родамина 6Ж в водных растворах, а также в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей (спиртов или хлороформа с четыреххлористым углеродом), в которых доля полярной компоненты невелика [21]. Рис. 88 иллюстрирует деформации спектра поглощения красителя родамина 6Ж в бинарной смеси пропилового спирта с CCl_4 от концентрации красителя. Спектр поглощения практически не изменяется в области малых концентраций (до $\approx 10^{-6}$ г/мл), где образования ассоциированных молекул еще не происходит. При возрастании концентрации наблюдается быстрое падение длинноволнового максимума поглощения ($\lambda_М = 535$ нм), принадлежащего мономерам, и одновременное появление и нарастание нового максимума ($\lambda_Д = 505$ нм) в коротковолновой части спектра, характеризующего образование ассоциатов. Из рисунка видно, что все спектры поглощения пересекаются в одной точке с $\lambda = 515$ нм (так называемая изобестическая точка).

Наличие изобестической точки означает, что исследуемый раствор представляет собой бинарную смесь мономеров и ассоциатов одного вида (в простейшем случае димеров), каждый из которых обладает собственным спектром поглощения. Действительно, если исследуемый раствор содержит смесь мономеров и димеров красителя, то его показатель поглощения α на некоторой длине волны λ_i может быть записан в виде [22]

$$\alpha = \alpha_М X + \alpha_А (1 - X) = (\alpha_М - \alpha_А) X + \alpha_А, \qquad (5.4.1)$$

где $\alpha_М$, $\alpha_А$ и α — показатели поглощения мономеров, ассоциатов исследуемого раствора на длине волны λ_i соответственно, X — доля молекул красителя, находящихся в растворе в мономерном состоянии; $1 - X$ — доля его ассоциированных молекул или степень ассоциации раствора. Если допустить, что на какой-нибудь длине волны спектры поглощения двух растворов с различной концентрацией красителя пересекаются между собой (т. е. $\alpha_М = \alpha_А$), то из (5.4.1) видно, что все остальные спектры поглощения при любых концентрациях раствора независимо от вели-

чины X будут также пересекаться в этой же точке до тех пор, пока раствор будет оставаться бинарным. Следовательно, на этой длине волны будет выполняться равенство

$$\alpha=\alpha_M=\alpha_A. \qquad (5.4.2)$$

В тех случаях, когда при достижении некоторой концентрации начинают образовываться более сложные ассоциаты, раствор перестает быть бинарным. В нем появляется несколько поглощающих центров, и соотношение (5.4.1) перестает выполняться, а изобестическая точка исчезает.

Описанные концентрационные деформации спектров поглощения позволяют определить величину степени ассоциации $(1-X)$ исследуемых растворов. Для этого используют соотношение (5.4.1) и так называемый закон разведения Оствальда

$$X^2/(1-X)=M/C, \qquad (5.4.3)$$

где M — константа равновесия, C — общая концентрация раствора.

Решая совместно уравнения (5.4.1) и (5.4.3), можно получить выражение

$$\frac{(\alpha-\alpha_A)^2}{\alpha_M-\alpha}=\frac{M}{C}(\alpha_M-\alpha_A), \qquad (5.4.4)$$

которое содержит два неизвестных: α_A и M (значение α_M устанавливается из спектра поглощения сильно разведенного раствора с $C\approx10^{-6}$ г/мл). Для их определения можно использовать два любых спектра поглощения из семейства исследуемых растворов с концентрациями C_1 и C_2. Для этих спектров поглощения будут справедливы два уравнения типа (5.4.4):

$$\frac{(\alpha_n-\alpha_A)^2}{\alpha_M-\alpha_A}=\frac{M}{C}(\alpha_M-\alpha_A), \qquad (5.4.5)$$

где $n=1$ и 2. Решая эту систему из двух уравнений с двумя неизвестными и исключая величину M, можно получить выражение для показателя поглощения ассоциатов α_A на выбранной длине волны λ_i:

$$\alpha_A=(\alpha_1-Q\alpha_2)/(1-Q), \qquad (5.4.6)$$

где

$$Q=\sqrt{\frac{C_2(\alpha_M-\alpha_1)}{C_1(\alpha_M-\alpha_2)}}. \qquad (5.4.7)$$

Используя полученные значения α_M и α_A и определив из опыта для раствора данной концентрации C значение его показателя

поглощения, из уравнения (5.4.1) можно установить содержащуюся в нем долю мономеров

$$X=(\alpha-\alpha_{A})/(\alpha_{M}-\alpha_{A}), \qquad (5.4.8)$$

а также и величину степени ассоциации раствора $(1-X)$.

В работе [23] было показано, что процессы ассоциации, вызывающие появление новых полос поглощения (изменение полос поглощения типа I), характеризуют объединение молекул в одной общей сольватной оболочке. Причем расстояние между молекулами, образующими ассоциаты, мало (~8—10 Å). При этом независимо от природы молекулярных воздействий деформации спектров поглощения могут быть объяснены простой экситонной теорией [24] с учетом сдвига полосы 0—0-перехода за счет изменения ближайшего окружения молекул растворенного вещества. Когда при ассоциации красителей смещения спектров отсутствуют (изменение полос поглощения типа II), взаимодействующие молекулы находятся на значительном расстоянии. В этом случае между ними существуют дисперсионные взаимодействия и они имеют индивидуальные сольватные оболочки.

Наиболее сильно ассоциация проявляется в водных растворах. Шайбе [25] обнаружил образование в воде сложных комплексов цианиновых красителей, получивших название «полимеров Шайбе». В таких растворах полимерных красителей происходит преобразование их беспорядочно ассоциированных частиц, содержащих до 10^6 молекул, в упорядоченно ассоциированные частицы, в которых плоскости отдельных молекулярных ионов располагаются параллельно друг другу. Увеличение концентрации таких соединений (рис. 89) приводит к появлению в спектрах поглощения новой очень узкой интенсивной полосы с $\lambda_{макс}=572{,}4$ нм и соответствующей ей узкой полосы люминесценции, обладающей той же частотой. Полуширина этой полосы в ~6 раз меньше, чем полуширина спектра поглощения разведенного раствора.

В большинстве случаев образование ассоциатов вызывает уменьшение выхода свечения раствора при сохранении формы его спектра люминесценции (т. е. наблюдается статическое тушение люминесценции (см. § 5.3)). Это указывает на то, что, как правило, при объединении в ассоциаты молекулы утрачивают свою люминесцентную способность. Однако в определенных условиях, помимо «полимеров Шайбе», возможно образование люминесцирующих ассоциатов красителей. При этом форма спектра люминесценции существенно изменяется и спектр смещается в сторону длинных волн.

Люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей при комнатных температурах обнаружены и исследованы в смесях полярных и неполярных растворителей [26—28]. В этом случае полоса свечения ассоциированных молекул сдвинута в длинноволновую область по отношению к спектру люминесценции их мономерных молекул. Образование ассоциированных молекул красителей, люминесцирующих при комнатной температуре,

происходит, как правило, в растворах, гомогенность которых нарушена. Однако, как было показано в [29; 30], люминесцирующие ассоциаты родаминовых красителей образуются при низких температурах и в чисто полярных растворителях без нарушения гомогенности растворов. При этом в таких растворах возникают не димеры, а сложные ассоциаты, состоящие из шести молекул. Спектр люминесценции таких ассоциатов родамина 6Ж в этано-

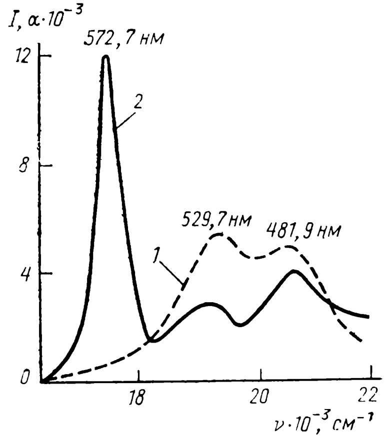


Рис. 89. Зависимость спектра поглощения изопсевдоизоциана в воде от концентрации (моль/л): 1—$1\cdot10^{-4}$; 2 — $2\cdot10^{-2}$

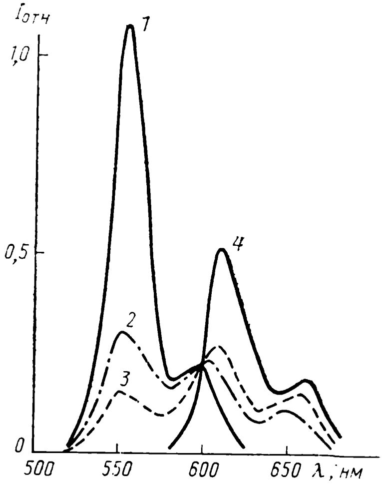


Рис. 90. Зависимость спектра люминесценции растворов родамина 6Ж в этаноле при — 180°С от концентрации (моль/л): 1 — $1\cdot10^{-5}$ (уменьшено по $I_{отн}$ в 2 раза); 2—$5\cdot10^{-3}$; 3—$1\cdot10^{-2}$; 4—$5\cdot10^{-2}$

ле при —180°С изображен на рис. 90 [30]. Он состоит из двух максимумов люминесценции: основного $\lambda_{макс}$=620 нм и побочного $\lambda_{макс}$=670 нм, который, возможно, отражает наличие колебательной структуры.

В работах [28—31] на основании изучения спектральных характеристик, квантового выхода, поляризации и кинетических характеристик свечения ассоциатов было показано, что как при охлаждении этанольных растворов, так и при добавлении неполярной компоненты происходит изменение геометрии ассоциатов. Причем ассоциаты начинают люминесцировать в том случае, когда угол между молекулами в комплексе меньше или равен 90°.

Помимо флуоресценции ассоциаты обладают фосфоресценцией и замедленной люминесценцией. Уже в первой экспериментальной работе [32], посвященной изучению фосфоресценции ассоциатов (на примере водных растворов акридина оранжевого и

родамина С), было показано увеличение квантового выхода фосфоресценции димеров по сравнению с мономерами. При этом значения времени фосфоресценции мономеров и димеров мало отличались между собой. Более подробно триплетные состояния ассоциатов изучены для молекул родамина 6Ж, широко применяемого в лазерах на красителях [33; 34]. Были исследованы растворы родамина 6Ж в смесях полярных и неполярных растворителей. Оказалось, что триплетные состояния ассоциатов этого красителя могут дезактивировать при комнатных температурах излучательным путем. Причем эти процессы зависят от степени сложности ассоциатов и их структуры. При небольших концентрациях неполярной компоненты в растворе образуются простые ассоциаты (димеры). Эти димеры не флуоресцируют, и деградация энергии их синглетного возбуждения происходит безызлучательным путем в результате внутренней и интеркомбинационной конверсии. Скорость интеркомбинационной конверсии для димеров родамина 6Ж велика, поэтому и квантовый выход в триплетное состояние оказывается высоким ($B_т$=0,3) [33]. При этом большая заселенность триплетного уровня приводит к триплет-триплетной аннигиляции ассоциатов родамина 6Ж. В результате этого процесса для простых ассоциатов наблюдается замедленная флуоресценция (ЗФ) типа Р. На рис. 91 приведен спектр ЗФ простых ассоциатов родамина 6Ж (кривая 1). При больших концентрациях неполярной компоненты (>90%) наблюдается образование сложных ассоциатов, содержащих по 15—20 молекул. При этом величина S_1—T расщепления зависит от порядка ассоциации. Например, у димеров родамина 6Ж триплетный уровень лежит выше (14930 см$^{-1}$ <$E_т$<184000 см$^{-1}$), чем у сложных ассоциатов (14930 см$^{-1}$<$E_т$<16800 см$^{-1}$); в то же время положение триплетных уровней мономеров и сложных ассоциатов практически одинаково. У таких сложных ассоциатов возникает длительное послесвечение, спектральный состав которого показан на рис. 91 (кривая 2). При этом константа скорости затухания свечения остается постоянной по всему спектру и численно совпадает с константой скорости дезактиваций триплетных состояний ($K_т$=3,2·10^3 с$^{-1}$). В работе [34] показано, что максимум при 670 нм в суммарном спектре свечения относится к фосфоресценции, а второй максимум в области 620 нм — к замедленной флуоресценции типа E, обусловленной термической активацией триплетных молекул ассоциатов в возбужденное синглетное состояние с последующим излучением.

Процесс ассоциации является обратимым. Все концентрационные эффекты полностью исчезают, а первоначальные оптические свойства растворов, содержащих лишь мономерные молекулы исследуемого вещества, полностью восстанавливаются при обратном разведении концентрированных растворов. Нагревание концентрированных растворов вызывает разрушение ассоциатов, сопровождающееся увеличением числа мономерных молекул. Из температурных зависимостей степени ассоциации можно опреде-

лить энергию связи в комплексе (в димере), используя выражения [35]:

$$\lg\left[\frac{X^2}{1-X}C\sqrt{T}\right]=\lg K-\frac{u}{k}\frac{1}{T}\lg e, \qquad (5.4.9)$$

где K — константа равновесия мономеров и димеров, X — доля мономеров в смеси, C — концентрация, T — температура, u — энергия связи, k — константа Больцмана, e — основание натурального логарифма.

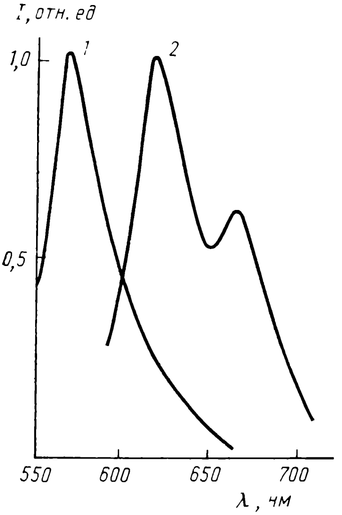


Рис. 91. Спектры долгоживущей флуоресценции ассоциатов родамина 6Ж ($C=8\cdot10^{-6}$ моль/л) в жидких растворах: 1 — замедленная флуоресценция типа P простых ассоциатов в смеси 20% бутанола и 80% CCl_4; 2 — замедленная флуоресценция сложных ассоциатов в смеси 0,2% бутанола и 99,8% CCl_4

Образование ассоциатов может происходить и между различными молекулами, что приводит к отличию электронных спектров смеси от суммы спектров ее компонент [36—40]. В работах [38; 39] сделано предположение об образовании водородных связей между изученными парами разнородных молекул красителей. Подчеркнуто, что в образовании разнородных ассоциатов определенную роль играют как структура и свойства выбранных красителей, так и природа используемых растворителей. В [23] показано, что при образовании разнородных ассоциатов родамина 6Ж и других красителей характер деформации определяется, как и в случае его однородных ассоциатов, взаимным расположением объединившихся молекул. Однако вопрос об образовании разнородных ассоциатов сложных органических соединений изучен еще недостаточно.

В заключение остановимся на явлении, обнаруженном Ферстером и Каспером [41]. Оно состоит в том, что с увеличением концентрации растворов некоторых веществ (пирен, антрацен и др.) при постоянстве спектра поглощения наблюдаются сильные изменения их спектра люминесценции, а именно: появляется новая полоса излучения, заметно смещенная в сторону длинных волн. Было установлено, что в таких растворах образуются возбужденные димеры. Они состоят из возбужденной и невозбужденной молекул, объединяющихся между собой за время меньшее, чем средняя длительность их возбужденного состояния. Эти возбужденные димеры, получившие название эксимеров, и обусловливают появление в концентрированном растворе новой длинноволновой полосы флуоресценции.

Кроме эксимеров, могут образовываться комплексы, существующие в электронно-возбужденных состояниях, получившие название эксиплексов. Причем не все эксиплексы флуоресцируют. Эксиплекс образуется возбужденной молекулой донора Д* и акцепторной молекулой А или возбужденной акцепторной молекулой А* и донорной молекулой Д. В результате этих процессов образуется возбужденный комплекс (ДА)*. Синглетные эксиплексы быстро распадаются, поэтому их спектры могут быть зарегистрированы только с помощью методов нано- или пикосекундной спектроскопии. Кроме синглетных могут образовываться и триплетные эксиплексы.

§ 5.5. Температурное тушение флуоресценции

Повышение температуры обычно сопровождается заметным уменьшением выхода свечения. В той или иной степени температурное тушение наблюдается у всех люминесцентных веществ. Однако у одних свечение полностью прекращается уже при —100°С, другие продолжают еще слабо светиться даже при +400°С.

Примером температурного тушения флуоресценции могут служить зависимости, представленные на рис. 92 [42]. Из него видно, что для 3-аминофталимида и акридина сульфата (кривые 1 и 2) наблюдается уменьшение не только выхода флуоресценции, но и средней длительности возбужденного состояния $\tau_{фл}$. Эта пропорциональность была установлена М. Д. Галаниным [43] в широком интервале температур. Следовательно, температурное тушение флуоресценции можно отнести к тушению второго рода. Однако для некоторых соединений (в основном родаминов) наблюдается нарушение этой пропорциональности — наблюдается отставание τ от B (рис. 92, кривая 3). Особенно сильно это выражено у растворов родамина 6Ж [42] (рис. 93).

Возникновение температурного тушения можно предсказать из анализа распределения интенсивностей в спектрах флуоресценции (выражение (5.2.7)). Согласно (5.2.7) интенсивность свечения молекул в растворе пропорциональна коэффициенту Эйнштейна для спонтанного излучения, который характеризует однородный контур полосы испускания, и функции распределения сольватов по частотам электронного перехода. Так как выход флуоресценции представляет собой интеграл по $d\nu$ от выражения (5.2.7), то тушение флуоресценции должно зависеть от вероятности внутримолекулярных переходов и от распределения центров по частотам чисто электронных переходов (неоднородного уширения спектров). Первоначально рассмотрим влияние внутримолекулярных переходов на температурное тушение люминесценции. Согласно (1.5.12) вероятности переходов исследуемых молекул из возбужденного в невозбужденное состояние являются функциями средней колебательной энергии $E_{кол}$ молекулы. Повышение температуры сопровождается ее значительным увеличением. Вследствие

этого ослабляются внутримолекулярные связи, что в конечном итоге может привести к диссоциации молекул или их переходу в другую модификацию. Наиболее наглядно этот процесс можно представить, рассмотрев потенциальные кривые для невозбужденных и возбужденных состояний молекул. На рис. 94 приведены

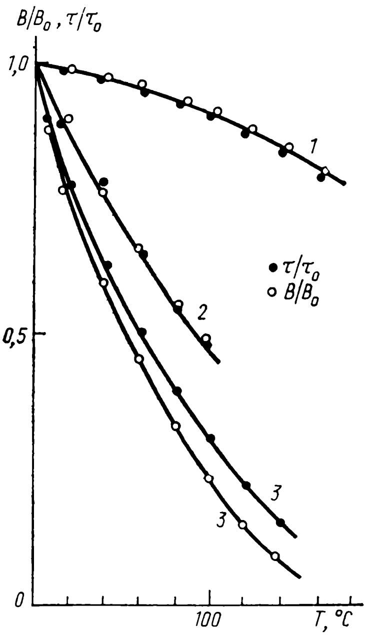


Рис. 92. Температурная зависимость относительного выхода B/B_0 и относительной длительности τ/τ_0 свечения растворов: 1—3-аминофталимида в этиленгликоле; 2 — акридин-сульфата в воде; 3 — родамина Б в этиленгликоле

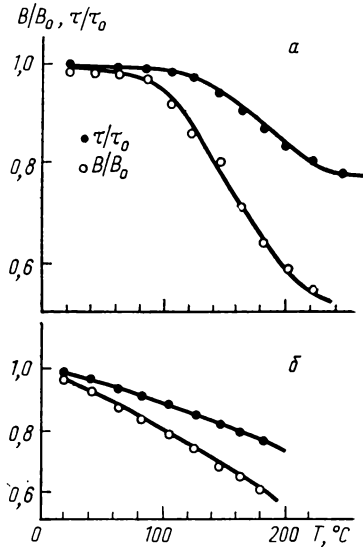


Рис. 93. Температурная зависимость B/B_0 и τ/τ_0 для растворов родамина 6Ж в глицерине (а) и этиленгликоле (б)

потенциальные кривые и переходы между ними для трех возможных вариантов возникновения температурного тушения флуоресценции.

При рассмотрении возможных электронно-колебательных переходов следует учитывать принцип Франка—Кондона, который позволяет объяснить распределение интенсивностей в электронно-колебательных полосах поглощения и флуоресценции. Согласно принципу Франка—Кондона, наиболее вероятными переходами из какой-либо точки кривой I являются вертикальные переходы в соответствующие точки кривой II (рис. 94). При этих условиях принцип Франка—Кондона строго выполняется, так как только

в этом случае исходная и конечная точки перехода соответствуют одному и тому же значению d (расстоянию между атомами в молекулах) и для них обеих кинетическая энергия молекулы равна нулю.

Представим себе, что молекула в невозбужденном состоянии I обладает запасом колебательной энергии, соответствующим колебательному уровню A_1B_1 (рис. 94, а). Во время колебаний молекулы расстояния между ее атомами меняются в пределах между

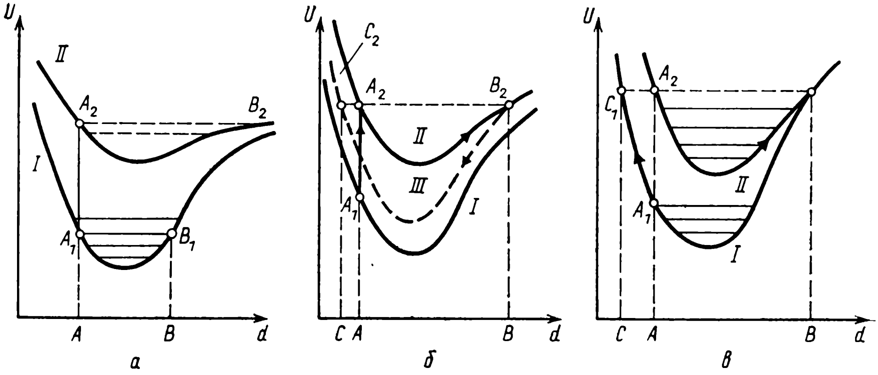


Рис. 94. Схемы расположения потенциальных кривых и переходов между ними, поясняющие возникновение температурного тушения люминесценции: а) диссоциация молекул при их возбуждении; б) переход молекул в новую модификацию; в) безызлучательный переход молекул в невозбужденное состояние; I, II, III — потенциальные кривые соответственно невозбужденного, возбужденного и модифицированного электронных состояний молекул

точками A и B. Квантовомеханическое рассмотрение показывает, что основное время молекула находится в точках A и B, что соответствует расстояниям между ее частями, равным отрезкам OA и OB. Допустим, что в момент поглощения молекула находится в точке A_1. В соответствии с принципом Франка—Кондона наиболее вероятным в этом случае будет переход $A_1 \rightarrow A_2$, что соответствует колебательному уровню A_2B_2 возбужденного электронного состояния II. Из рис. 94, а видно, что этот уровень проходит выше правой части потенциальной кривой II. Следовательно, совершая колебания, молекула может легко преодолеть этот потенциальный барьер, что приводит к разрыву связи; наступает диссоциация молекулы. Энергия возбуждения, расходуемая на этот процесс, растрачивается безызлучательным путем, что вызывает температурное тушение флуоресценции.

На рис. 94, б кривые II и III расположены так, что они пересекаются в точке B_2. В этом случае, поглощая кванты возбуждающего света, молекула переходит из точки A_1 в точку A_2, что соответствует колебательному уровню A_2B_2 возбужденного со-

стояния II. Потенциальные кривые II и III расположены так, что может происходить безызлучательный переход молекулы из состояния II в состояние III. Энергия возбуждения, расходуемая на такое преобразование молекулы, в излучении участия не принимает, что также приводит к температурному тушению флуоресценции.

На рис. 94, в изображен случай пересекающихся потенциальных кривых невозбужденного I и возбужденного II электронных состояний. При повышении температуры возбуждающий свет поглощается молекулами, обладающими значительным запасом колебательной энергии (точка A_1). В результате они переходят на высокие колебательные уровни возбужденного состояния (точка A_2), откуда возможен безызлучательный переход на очень высокий колебательный уровень C_1B_2 невозбужденного состояния, также приводящий к температурному тушению флуоресценции. Избыток колебательной энергии в этом случае быстро переходит в тепло при взаимодействии молекул вещества с окружающей средой.

Из всего сказанного видно, что развитие безызлучательных переходов во многом зависит от формы и взаимного расположения потенциальных кривых, характеризующих невозбужденное и возбужденное состояния исследуемых молекул. Форма потенциальных кривых может существенно изменяться при сильных воздействиях на молекулы, приводящих к деформациям их молекулярного скелета.

Неоднородное уширение электронных спектров также может оказывать влияние на температурное тушение флуоресценции. В работе [44] путем сравнения теоретической модели с ходом температурного тушения свечения показано, что у родаминовых красителей это явление прежде всего связано с увеличивающейся с ростом температуры спектральной неоднородностью среды. Вместе с тем в более поздней работе [42] отмечалось, что при высоких температурах согласно схеме, предложенной в [44], τ должно быть неодинаковым в различных частях спектра флуоресценции. Однако это явление не наблюдалось авторами [42]. Исходя из этих данных, роль неоднородного уширения в температурном тушении люминесценции требует дальнейшего изучения. По-видимому, в температурном тушении свечения участвуют оба процесса. Однако из-за их конкуренции они трудно разделимы. Влияние внутримолекулярных взаимодействий на температурное тушение флуоресценции было показано на примере разреженных паров ароматических соединений, у которых межмолекулярные взаимодействия за время τ практически исключены. Эти данные, подтвержденные затем другими исследователями, указывают на то, что температурное тушение является внутримолекулярным процессом, связанным с изменением состояния люминесцирующих молекул [45]. Выделить же влияние неоднородного уширения на температурное тушение флуоресценции в чистом виде трудно, так как для этого необходимо разработать метод, позволяющий конт-

ролируемо изменять сольватную оболочку растворенного вещества. Метод же смены растворителя, хотя, как показано в [44], и меняет существенно ход кривых температурного тушения, является не вполне строгим, так как при этом меняется и вязкость раствора, которая будет оказывать влияние на возможные повороты одних частей молекул растворенного вещества относительно других.

В жидких растворах повороты частей молекул осуществляются беспрепятственно и температурное тушение получает сильное развитие, часто приводящее к полной утрате веществом люминесцентной способности. В твердых средах, где такие повороты практически исключены, те же вещества люминесцируют достаточно ярко [46]. Кроме того, вязкость растворителя будет влиять на процессы динамического тушения флуоресценции, контролируемые диффузией молекул растворенного вещества (см. § 5.3).

§ 5.6. Перенос энергии электронного возбуждения. Концентрационная деполяризация и концентрационное тушение люминесценции

Явление переноса энергии электронного возбуждения обычно представляют в следующем виде. Первоначально возбужденная молекула (донор) Д* возвращается в основное состояние, передавая свою энергию другой, не возбужденной молекуле (акцептору) А, которая при этом переходит в возбужденное состояние *). Этот процесс может быть описан следующей схемой:

$$Д^* + А \rightarrow Д + А^*. \qquad (5.6.1)$$

При этом акцептор сам может находиться в возбужденном состоянии, как, например, в уже рассмотренном случае триплет-триплетной аннигиляции (см. гл. 4).

Существует два конкурирующих между собой механизма переноса электронной энергии: излучательный (возникающий из-за реабсорбции донорной люминесценции акцептором) и безызлучательный.

Излучательный перенос энергии происходит при поглощении акцептором фотонов, испущенных донором:

$$Д^* \rightarrow Д + h\nu,$$
$$h\nu + А \rightarrow А^*. \qquad (5.6.2)$$

Скорость такого переноса энергии определяется из выражения [47]

$$K_{изл} = \frac{C_А l}{\tau_Д B_Д} \int F_Д(\nu)\, \varepsilon_А(\nu)\, d\nu, \qquad (5.6.3)$$

*) Если донором и акцептором являются одинаковые молекулы, то используется термин «миграция энергии».

где C_A — концентрация молекул акцептора, l — расстояние, на которое происходит перенос энергии; $B_Д$ — квантовый выход флуоресценции донора, $F_Д(\nu)$ — нормированный к единице спектр флуоресценции донора $\left(\int_0^\infty F(\nu)\,d\nu = 1\right)$, $\varepsilon_A(\nu)$ — значение молярного десятичного коэффициента экстинкции акцептора в зависимости от волнового числа ν, $\tau_Д$ — среднее время жизни возбужденного состояния донора.

Механизм излучательного переноса энергии может преобладать в разбавленных растворах, так как его вероятность медленно падает с уменьшением концентрации. Эффективность такого вида переноса будет зависеть от размеров и формы сосудов, используемых для исследования растворов органических веществ, так как захват фотонов, испущенных молекулами, находящимися около стенок, меньше, чем фотонов, испущенных молекулами в центре сосуда.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения представляет собой процесс, при котором возбужденные молекулы донора энергии Д* вступают во взаимодействие с невозбужденными молекулами акцептора энергии А. В результате такого взаимодействия появляется дополнительная вероятность для перехода возбужденной молекулы Д* в электронно-колебательное состояние с меньшей энергией с одновременным переходом молекулы А в состояние с большей энергией. Безызлучательный перенос энергии принято разделять на два вида: обменно-резонансный, когда перенос осуществляется за счет перекрывания электронных облаков невозбужденных молекул акцептора и возбужденных молекул донора, и индуктивно-резонансный, когда электронные облака взаимодействующих молекул не перекрываются, а возбужденные молекулы донора вступают в слабое кулоновское взаимодействие с невозбужденными молекулами акцептора [48].

В растворах небольшой концентрации (расстояние между молекулами ~30—500 Å) энергия взаимодействия между молекулами растворенного вещества намного меньше франк-кондоновского взаимодействия (разницы колебательной энергии ядер в основном и в возбужденном состояниях). В этом случае определяющую роль играет диполь-дипольное взаимодействие, которое и обеспечивает возникновение индуктивно-резонансного механизма переноса энергии возбуждения. В этом случае перенос энергии является «индуктивным», потому что он обусловлен взаимодействием квазистационарных электромагнитных полей, и «резонансных» в смысле равенства собственных частот систем. Процессы миграции энергии по такому механизму не приводят к изменению электронных спектров взаимодействующих молекул, но вызывают сокращение среднего времени жизни возбужденного состояния молекул донора. Они осуществляются за время, сравнимое со средним временем жизни возбужденных состояний органических молекул ($\sim 3\cdot10^{-8} \div 3\cdot10^{-12}$ с).

Разработка феноменологической теории резонансной миграции энергии в растворах была начата в работах С. И. Вавилова [49]. В них было учтено существенное обстоятельство, что вероятность передачи энергии определяется всеми молекулами, окружающими данную, т. е. явление носит статистический характер. В дальнейшем эта теория переноса энергии возбуждения получила развитие в работах Ферстера [50], М. Д. Галанина [51] и Декстера [52]. Полученные в них результаты позволили связать вероятности переноса энергии от одной молекулы к другой с вероятностями электронно-колебательных переходов в каждой молекуле, т. е. с оптическими характеристиками взаимодействующих молекул. М. Д. Галаниным была развита классическая теория резонансной передачи энергии, в которой молекулы аппроксимировались дипольными осцилляторами. Ферстер предложил для диполь-дипольного взаимодействия квантовомеханическую теорию безызлучательного переноса энергии, распространенную Декстером на случаи обменного, диполь-квадрупольного и других взаимодействий.

Теория возмущений в квантовой механике позволяет получить соотношение для вероятности перехода $K(\mathbf{R}_{ДА})$ молекулярной системы из начального состояния, описываемого волновой функцией ψ_1, в конечное состояние, описываемое волновой функцией ψ_2:

$$K(\mathbf{R}_{ДА}) = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \left| \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle \right|^2, \tag{5.6.4}$$

где ρ — плотность конечных состояний, H — гамильтониан взаимодействий, $\mathbf{R}_{ДА}$ — вектор, соединяющий молекулы донора Д и акцептора А. В диполь-дипольном приближении

$$H = \frac{e^2}{\varepsilon R^3_{ДА}} \left\{ (\mathbf{r}_Д \mathbf{r}_А) - \frac{3}{R^3_{ДА}} (\mathbf{r}_Д \mathbf{R}_{ДА}) (\mathbf{r}_А \mathbf{R}_{ДА}) \right\}, \tag{5.6.5}$$

где $\mathbf{r}_Д$ и $\mathbf{r}_А$ — векторы, соединяющие центры тяжести молекул Д и А с электронами их внешних оболочек; e — заряд электрона; ε — диэлектрическая проницаемость среды.

С учетом этого для константы диполь-дипольного переноса K_{dd} было получено выражение [50]

$$K_{dd} = \frac{1}{\tau_Д} \left(\frac{R^0_{ДА}}{R_{ДА}} \right)^6, \tag{5.6.6}$$

где $\tau_Д$ — среднее время жизни возбужденного состояния донора; $R^0_{ДА}$ — критический радиус переноса, при котором перенос энергии и излучательная дезактивация равновероятны, определяется с помощью выражения [50]

$$(R^0_{ДА})^6 = \frac{9000 \ln 10 k^2 B_Д}{128 \pi^5 n^4 N} \int_0^\infty F_Д(\nu)\, \varepsilon_А(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \tag{5.6.7}$$

где $B_Д$ — квантовый выход флуоресценции донора, N — число

Авогадро, n — показатель преломления растворителя; k^2 — ориентационный фактор;

$$k^2 = (\cos \beta_{ДА} - 3\cos \beta_{ДR} \cos \beta_{AR})^2, \qquad (5.6.8)$$

где $\beta_{ДА}$ — угол между направлениями дипольных моментов переходов в доноре и акцепторе, а $\beta_{ДR}$ и $\beta_{ДR}$ — углы между направлениями дипольных моментов переходов в соответствующих молекулах и $R_{ДА}$.

В том случае, когда скорость броуновского вращения молекул достаточно велика, то при расчетах $R^0_{ДА}$ необходимо ориентационный фактор заменить его средней величиной $\bar{k}^2 = {}^2/_3$. В случае твердых растворов k^2 заменяется значением $0{,}84 \times {}^2/_3$.

Из (5.6.7) видно, что вероятность безызлучательного переноса энергии возбуждения так же, как и вероятность излучательного переноса возбуждения, пропорциональна перекрытию спектров люминесценции донора и поглощения акцептора. Поэтому между этими типами переноса энергии существует конкуренция, которую характеризует рис. 95, на котором представлена зависимость

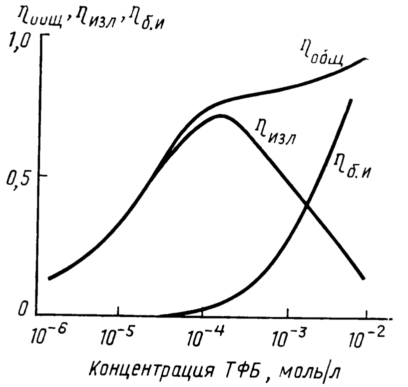


Рис. 95. Синглет-синглетный перенос энергии от *n*-терфинила ($2{,}17 \cdot 10^{-2}$ М) к тетрафенилбутадиену (ТФБ) в толуольном растворе. $\eta_{общ}$ — квантовая эффективность переноса, $\eta_{изл}$ — излучательная, $\eta_{б.и}$ — безызлучательная компоненты переноса энергии

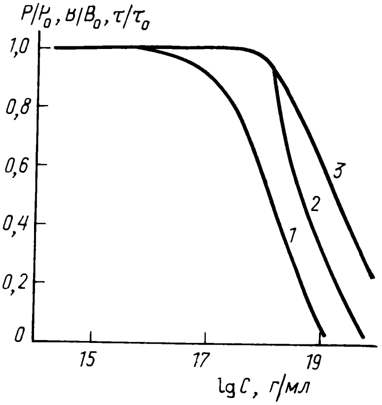


Рис. 96. Зависимость относительных поляризации (1), выхода (2), средней длительности (3) свечения флуоресценна в глицерине от концентрации раствора

квантовой эффективности переноса от *n*-терфенила к тетрафенилбутадиену [53]. Из него видно, что излучательный механизм переноса энергии преобладает в разбавленных растворах; наоборот, при больших концентрациях безызлучательный механизм переноса энергии становится определяющим.

Кроме кулоновских членов, оператор возмущения H, ответственный за перенос энергии, может включать и члены, характеризующие обменное электронное взаимодействие. Декстером [52] было получено выражение для вероятности переноса энергии по обменно-резонансному механизму:

$$k_{обм} \sim e^{-2R_{ДА}/L} \int_0^\infty F_Д(\nu)\, \varepsilon_А(\nu)\, d\nu, \qquad (5.6.9)$$

где L — константа.

В отличие от кулоновского взаимодействия $k_{обм}$ не зависит от силы осцилляторов переходов в доноре и акцепторе энергии.

Экспоненциальный член в (5.6.9) указывает на то, что перенос энергии по обменному механизму происходит на небольших расстояниях. Этот процесс предполагает обмен электронами между донором и акцептором, который возможен только при перекрывании электронных облаков молекул. Примером безызлучательного переноса энергии, осуществляющегося по обменно-резонансному механизму и разрешенного спиновыми правилами отбора, является триплет-триплетный перенос энергии и триплет-триплетная аннигиляция.

Наиболее характерным проявлением процессов безызлучательного переноса энергии является концентрационная деполяризация люминесценции (КДЛ), открытая независимо В. Л. Левшиным [54], Вейгертом [55] и Гавиолой [56]. Это явление заключается в уменьшении степени поляризации свечения при увеличении концентрации люминесцирующих растворов. Концентрационная деполяризация наблюдается для многих люминесцирующих веществ. Однако предельная концентрация, начиная с которой происходит падение степени поляризации, зависит от природы исследуемых молекул.

Уменьшение степени поляризации свечения за счет развития миграции энергии после одного акта ее переноса было рассчитано М. Д. Галаниным [43]. Оказалось, что степень поляризации вторичного свечения после одного акта переноса равна $^1/_{42}$, т. е. оно становится полностью деполяризованным.

Для описания концентрационной деполяризации люминесценции предлагались различные модели переноса энергии электронного возбуждения [48]. Точное решение задачи в общих для всех теорий предположениях было получено методом Монте-Карло Е. Н. Бодуновым [48]. Согласно [48] теоретическая величина анизотропии излучения с точностью до $\sim 2\%$ аппроксимируется функцией

$$\frac{r}{r_0} = \left(1 + \frac{\pi}{2\sqrt{2}} + 0{,}555\gamma^2 + 0{,}035\gamma^3\right)^{-1} \qquad (5.6.10)$$

в интервале $0 \leqslant \gamma \leqslant 10$, где $\gamma = C/C_0$; r — анизотропия излучения раствора концентрации C; r_0 — анизотропия излучения, когда

$C \to 0$; C_0 — критическая концентрация переноса *). При малых концентрациях выражение (5.6.10) переходит в

$$\frac{r}{r_0} = 1 - \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \frac{C}{C_0}. \qquad (5.6.11)$$

Вследствие того что все эти зависимости были получены для вязких растворов, предпринимался ряд попыток учесть диффузию молекул в рамках различных теорий концентрационной деполяризации. В работе [57] предложен оригинальный метод учета влияния диффузии молекул на КДЛ. С помощью этого метода из зависимости (5.6.10) была получена формула для анизотропии излучения в условиях миграции энергии с учетом диффузии молекул растворенного люминесцирующего вещества [57]:

$$\frac{r}{r_0} = \left\{1 + 6D\tau_Д + \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \gamma \sqrt{1 - 6D\tau_Д} + \right.$$
$$\left. + 0{,}555\gamma^2 + \frac{0{,}035\gamma^2}{\sqrt{1 + 6D\tau_Д}}\right\}^{-1}, \qquad (5.6.12)$$

где D — коэффициент диффузии.

Экспериментальные исследования концентрационной деполяризации люминесценции проводились в большом числе работ. Качественное подтверждение того, что деполяризация свечения связана с переносом энергии электронного возбуждения, не вызывает сомнений. Однако точное количественное согласие теории с экспериментом по КДЛ в большом интервале изменения концентрации может быть достигнуто только в случае учета наличия явления концентрационного тушения люминесценции (КТЛ).

КТЛ было обнаружено гораздо раньше КДЛ. Оно, как правило, интенсивно развивается у веществ, растворенных в воде, и очень слабо выражено в растворах спиртов и других органических растворителей и мало зависит от вязкости среды. На рис. 96 в качестве примера приведены зависимости относительных поляризаций (кривая 1) и выхода (кривая 2) свечения флуоресцеина в глицерине от концентрации.

При дальнейшем увеличении концентрации помимо КДЛ и КТЛ уменьшается и средняя длительность возбужденного состояния молекул растворенного вещества (рис. 96, кривая 3). Из рис. 96 видно, что все три величины в некоторых интервалах малых концентраций остаются неизменными, а затем начинают быстро падать. При этом поляризация уменьшается при наиболее низких концентрациях, для снижения выхода свечения требуются более значительные концентрации, а уменьшение τ происходит в еще более концентрированных растворах.

---

*) Критическая концентрация переноса энергии определяется выражением $C_0 = (4\pi R_0^3/3)^{-1}$, где R_0 — критический радиус переноса энергии электронного возбуждения.

При объяснении концентрационных эффектов следует иметь в виду, что при сильном сближении молекул между ними могут возникать по крайней мере два вида взаимодействия — при образовании ассоциированных молекул (см. § 5.4) и индукционно-резонансная связь.

Явление КТЛ послужило для Ж. Перрена основанием для создания классической теории «индуктивно-резонансных» взаимодействий между люминесцирующими молекулами [58]. Позднее Ф. Перрен [59] высказал идею, способствующую объединению теории резонансной миграции энергии возбуждения и теории ассоциации молекул. Основываясь на результатах опытов В. Л. Левшина, он предположил, что КТЛ может возникать в результате миграции энергии возбуждения на ассоциаты. В дальнейшем Ф. А. Душинским [60] была развита теория тушения люминесценции за счет переноса энергии возбуждения с мономеров на ассоциаты. Однако в этой работе не было учтено неактивное поглощение ассоциатов, а также сделан ряд неоправданных упрощений в расчетах. В теории, развитой В. Л. Левшиным [61], принимаются три основные причины КТЛ:

1) тушение вследствие неактивного поглощения возбуждающего света ассоциатами;

2) тушение в результате миграции энергии от возбужденных мономеров на нелюминесцирующие ассоциаты;

3) тушение при передаче энергии от возбужденных к невозбужденным мономерам.

Указанные три вида тушения неодинаково зависят от концентрации молекул красителей. Развитие первого вида тушения определяется прежде всего расстоянием между мономерами и ассоциатами, т. е. зависит от концентрации ассоциатов.

В результате учета неактивного поглощения энергии возбуждения нелюминесцирующими ассоциатами становится понятным отставание τ/τ_0 от уменьшения выхода свечения B/B_0 с ростом концентрации раствора (рис. 96). Это происходит потому, что помимо миграционных процессов падение выхода свечения во многом определяется поглощением ассоциированных молекул. В растворах, где ассоциация не получает большого развития, неактивное поглощение имеет меньшее значение и тушение свечения происходит значительно медленнее. В таких случаях B/B_0 и τ/τ_0 изменяются примерно одинаково.

Наконец, развитие третьего процесса определяется расстоянием между молекулами — мономерами, т. е. зависит от абсолютной концентрации мономеров.

Наиболее современной теорией, описывающей КДЛ и КТЛ, является теория Боярского. Как сама теория, так и ее дальнейшее развитие позволяют учесть вклад в поляризацию люминесценции возврата энергии возбуждения на первоначально возбужденную молекулу после нескольких переходов, а также наличие резонансного переноса энергии на ассоциаты. В конечном итоге с учетом флуктуации концентрации люминесцирующих молекул

автором было получено выражение для относительной анизотропии [62]:

$$\frac{r}{r_0}=\frac{\exp(-8\gamma)}{1+\gamma/8}+[1+\exp(-8\gamma)](1-\alpha_0\beta f)\times$$
$$\times\left[1+\frac{1}{2}\frac{(\alpha_0\beta f)^2}{1-3/4\,(\alpha_0\beta f)^2}\right], \qquad (5.6.13)$$

где $f=f(\gamma)=\sqrt{\pi}\exp(\gamma^2)[1-\mathrm{erf}(\gamma)]$,

$$\beta=\gamma_Д/\gamma,\ \gamma=\gamma_Д+\gamma_А=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{C^М}{C_0^М}+\frac{C^А}{C_0^А}\right),$$

α_0 — вероятность отсутствия тушения из-за передачи энергии между мономерами, $C^М$, $C^А$ и $C_0{}^М$, $C_0{}^А$ — концентрации мономеров и ассоциатов и их критические концентрации соответственно,

$$\mathrm{erf}(\gamma)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\gamma}\exp(-t^2)\,dt,$$

$\gamma_Д$, $\gamma_А$ — приведенные концентрации донора и акцептора. При малых концентрациях это выражение сравнимо с выражением (5.6.10). При больших концентрациях оно хорошо совпадает с экспериментальными значениями, так как учитывает процессы ассоциации молекул. Для относительного квантового выхода люминесценции от концентрации эта теория приводит к следующей зависимости [63]:

$$B/B_0=[1-f(\gamma)]/[1-\alpha_0\beta f(\gamma)]. \qquad (5.6.14)$$

Проведенные эксперименты по изучению КТЛ растворов красителей показали хорошее согласие с теорией. При этом значение параметра α_0, учитывающего тушение люминесценции при переносе электронного возбуждения между мономерами, таково, что указанный перенос практически не приводит к КТЛ для жестких растворов. Для маловязких растворов экспериментальные данные совпадают со значениями, полученными из (5.6.14) при $\alpha_0<1$, т. е. при условии потерь энергии в актах миграции мономер — мономер. Однако, как было показано в [64], это связано с тем, что в (5.6.14) не учитывалось тушение люминесценции из-за переноса энергии благодаря диффузии молекул растворенного вещества. Если учесть это явление, то согласно [64] миграция энергии электронного возбуждения между мономерными молекулами практически не приводит к концентрационному тушению люминесценции. Таким образом, КТЛ обусловлено двумя процессами: неактивным поглощением возбуждающего света нелюминесцирующими ассоциатами и передачей энергии от возбужденных мономеров красителя к его нелюминесцирующим ассоциатам.

В работах В. Л. Левшина с сотрудниками были предложены методы, позволяющие проводить количественное разделение этих

двух видов концентрационного тушения люминесценции [65]. Для того чтобы отделить КТЛ, вызываемое миграцией энергии от возбужденных мономеров к нелюминесцирующим ассоциатам, от тушения, обусловленного неактивным поглощением, измеряют интенсивность свечения $I_л$ исследуемого раствора в тонких слоях. В этом случае справедливо соотношение

$$I_л = I_0 l \alpha_м C X \varkappa, \tag{5.6.15}$$

где I_0 — интенсивность возбуждающего света, l — толщина слоя, $\alpha_м$ — показатель поглощения мономеров в избранной длине волны, C — концентрация, X — доля мономеров в частично ассоциированном растворе, $\varkappa$ — коэффициент тушения люминесценции, вызванного переносом энергии возбуждения на ассоциаты.

Суммарное концентрационное тушение определяется из уравнения

$$\Sigma_т = I_л / I_0 l \alpha_м C = X\varkappa. \tag{5.6.16}$$

Экспериментально определяют величины $\Sigma_т$ для серии исследуемых растворов различных концентраций. Разделив значения $\Sigma_т$ для каждой концентрации на $X(C)$, находят зависимость $\varkappa = \varkappa(C)$, характеризующую ход миграционного тушения люминесценции:

$$\varkappa(C) = \Sigma_т(C) / X(C). \tag{5.6.17}$$

У разных веществ неактивное поглощение и миграция энергии возбуждения вносят различный вклад в суммарное КТЛ. В качестве примера на рис. 97 приведено разделение различных видов

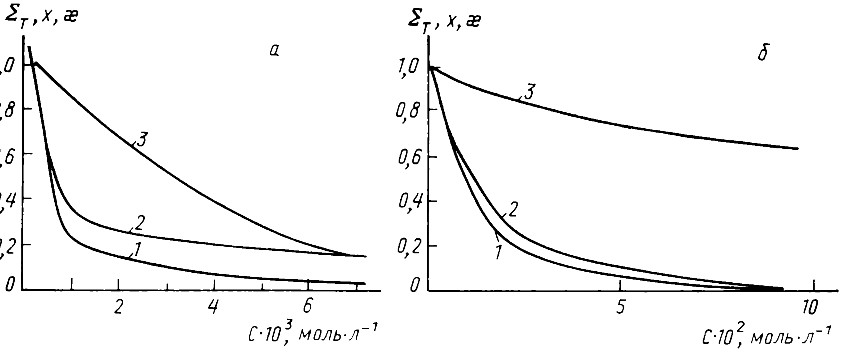


Рис. 97. Различные виды КТЛ водных растворов родамина 6Ж (а) и Na-флуоресцеина (б): суммарное КТЛ (кривые 1); тушение, вызванное неактивным поглощением (для (а) кривая 2, для (б) — 3); миграционное тушение (кривая 3 для (а) и 2 для (б))

тушения у водных растворов красителей — родамина 6Ж (а) и Na-флуоресцеина (б). Из рисунка видно, что в случае родамина 6Ж основной вклад в суммарное тушение вносит неактивное

поглощение возбуждающего света. Наоборот, у Na-флуоресцеина тушение в основном определяется миграцией энергии возбуждения на нелюминесцирующие ассоциаты.

Перенос энергии электронного возбуждения может происходить не только между однотипными молекулами, но и в растворах нескольких органических веществ. В этом случае полученная в результате поглощения кванта света энергия возбуждения от молекулы-донора может передаваться невозбужденной молекуле другого вещества (молекуле-акцептору). При этом происходит тушение собственной флуоресценции молекулы-донора. Возникающая в этом случае флуоресценция молекул-акцепторов (если они обладают люминесцентной способностью) носит название сенсибилизированной флуоресценции.

Первые результаты исследования переноса энергии возбуждения между молекулами различного типа были получены еще Ж. Перреном [58], в которых было показано, что при передаче энергии имеет место тушение люминесценции молекул-доноров и сенсибилизированная люминесценция акцепторных молекул. В дальнейшем исследованием процессов переноса энергии возбуждения в многокомпонентных системах занимались Ферстер, С. И. Вавилов и М. Д. Галанин. Было установлено качественное увеличение тушения флуоресценции донора с ростом перекрытия спектров люминесценции донора и поглощения акцептора. Позднее М. Д. Галанин [51] показал, что наряду с увеличением квантового выхода сенсибилизированной флуоресценции в некоторых случаях происходит увеличение среднего времени жизни сенсибилизированной флуоресценции акцептора.

Прямыми опытами, доказывающими справедливость диполь-дипольного переноса энергии, являются измерения кинетики затухания флуоресценции донора в присутствии акцептора при импульсном фотовозбуждении. Впервые такие эксперименты были проведены Беннетом с двумя системами в тонких пленках из пластмасс [66]. Позднее Рем и Эйзенталь изучили перенос энергии электронного возбуждения от родамина 6Ж к малахитовому зеленому в вязком растворителе [67]. Если в первом случае значения критического радиуса переноса, полученного экспериментально и из теории Ферстера—Галанина, практически совпадают между собой, то во втором случае наблюдалось некоторое различие между $(R^0_{\text{ДА}})_{\text{эксп}}$ и $(R^0_{\text{ДА}})_{\text{теор}}$, которое может быть объяснено участием диффузии молекул в процессах миграции энергии электронного возбуждения.

Для большинства исследованных растворов было установлено равенство эффективностей переноса энергии, определенной по тушению донора и сенсибилизированной люминесценции акцептора. Вместе с тем для некоторых систем наблюдались потери энергии при ее переносе с донора на акцептор, которые объяснялись участием в процессе переноса энергии разнородных ассоциатов [68; 69]. На основе изучения тушения люминесценции донора, концентрационной деполяризации его свечения и сенсибилизированной лю-

минесценции в работе [70] был предложен способ определения степени разнородной ассоциации смешанных растворов.

Выше уже отмечалось, что при теоретическом рассмотрении процессов миграции энергии возбуждения считалось, что ее передача между взаимодействующими молекулами происходит в том случае, когда их энергетические уровни удовлетворяют выполнению условий резонанса. Однако в конденсированных средах возможна такая ситуация, когда влияние ближайшего окружения молекул растворенного вещества может значительно изменить положение их энергетических уровней. Такая перегруппировка приводит к расстройке в системе уровней взаимодействующих молекул (к неоднородному уширению спектров (см. § 5.2)), что должно отразиться на эффективности обмена возбуждения. В этом случае вместо хаотической миграции энергии между идентичными молекулами осуществляется направленный перенос энергии от коротковолновых к длинноволновым стационарным состояниям (центрам), существование которых обусловлено ориентационно-флуктуационными межмолекулярными взаимодействиями. В работах [71; 72] было показано, что в результате такого направленного переноса энергии возникает длинноволновое концентрационное смещение спектров флуоресценции. Позднее путем использования метода спектроскопии наносекундного разрешения было осуществлено прямое доказательство направленного переноса энергии возбуждения [73].

Другим проявлением направленного переноса энергии является «эффект Вебера». Вебером [74] было установлено уменьшение концентрационной деполяризации люминесценции индола в тонких пленках пропиленгликоля при 220 К при возбуждении его на длинноволновом краю поглощения. Впоследствии было показано, что это явление носит общий характер и наблюдается также у ароматических углеводородов, органических красителей и гетероциклических соединений. Уменьшение вероятности переноса энергии при низкочастотном возбуждении (уменьшение деполяризации) связано с возбуждением «длинноволновых» флуоресцентных центров, число которых в силу флуктуационного характера межмолекулярных взаимодействий невелико. Поскольку они находятся в окружении флуоресцентных центров с большими частотами чисто электронного перехода, то перенос энергии возбуждения маловероятен. При высокочастотном возбуждении возбуждаются как коротковолновые, так и длинноволновые центры, причем энергия эффективно мигрирует к последним.

Для анализа эффективности миграции энергии электронного возбуждения в условиях неоднородного уширения (НУ) спектров в работе [75] было получено соотношение для определения его критического радиуса переноса $(R^0)^н$:

$$\left(\frac{R^0}{(R^0)^н}\right)^6 = \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma^н}{\sigma}\right)^2} \exp\left[-\frac{(\sigma^н)^2 \Delta\nu}{4\sigma^2 (\sigma^2 + (\sigma^н)^2}\right], \qquad (5.6.18)$$

где σ и $\sigma^н$ — полуширины спектров флуоресценции без и при на-

личии НУ спектров соответственно; $\Delta\nu$ — величина стоксовского сдвига между спектрами поглощения и флуоресценции, R^0 определяется из соотношения (5.6.7).

Вычисление константы скорости передачи энергии возбуждения (с помощью выражения (5.6.6)) показало [76], что для красителей в спектрально-неоднородных средах она значительно превышает соответствующую константу для чисто спиртового раствора. Результаты расчета для двух красителей (родамин 6Ж и кумарин 47) приведены на рис. 98, где изображены концентрацион-

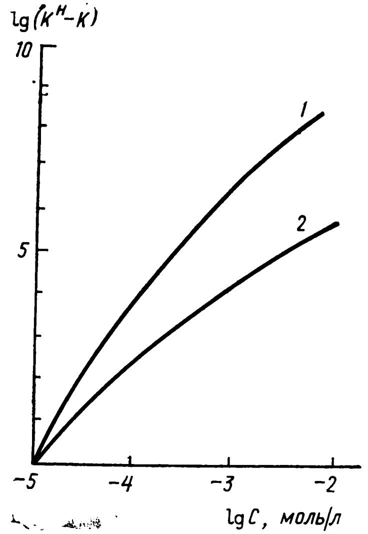


Рис. 98. Концентрационные зависимости логарифма разности констант переноса энергии возбуждения для чисто этанольных (K) растворов и растворов с добавкой диметилсульфоксида ($K^н$) родамина 6Ж (1) и кумарина 47 (2)

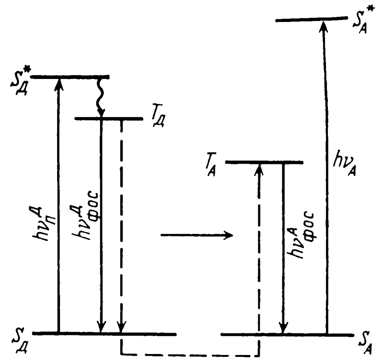


Рис. 99. Схема невозбужденных и возбужденных синглетных $S_Д$, $S_А$, $S^*_Д$, $S^*_А$ и триплетных $T_Д$, $T_А$ электронных уровней молекул донора Д и акцептора А энергии возбуждения и переходов между ними, поясняющая возникновение сенсибилизированной фосфоресценции

ные зависимости логарифма разницы констант $k^н$—k (НУ спектров красителей возникало при добавлении в их этанольный раствор малых добавок диметилсульфоксида).

НУ спектров сказывается и на передаче энергии электронного возбуждения между разнотипными молекулами донора и акцептора. В [77] теоретически проанализирована зависимость квантового выхода люминесценции донора от величины НУ спектров как донора, так и акцептора и от частоты возбуждающего света. Изучение системы родамин 6Ж — крезил фиолетовый в условиях

НУ спектров, проведенное в [78], показало хорошее соответствие между теорией и экспериментом.

Выше уже отмечалось, что кроме диполь-дипольного переноса энергии электронного возбуждения, возникающего между молекулами, находящимися в синглетном состоянии, возможен обменный механизм переноса, который может развиваться между молекулами, попавшими в триплетное состояние. В этом случае молекулы должны длительное время пребывать в возбужденном триплетном состоянии, что достигается, например, при значительном охлаждении исследуемых веществ. Если в сильно охлажденный раствор добавить второй компонент в концентрации $\approx 10^{-2}$—10^{-1} моль/л (который будет играть роль акцептора А энергии возбуждения), то между молекулами Д и А начнет осуществляться передача энергии возбуждения, приводящая к возникновению нового длительного свечения молекул акцептора А. Это свечение получило название сенсибилизированной фосфоресценции. Оно было открыто А. Н. Терениным и В. Л. Ермолаевым [79].

Сущность сенсибилизированной фосфоресценции легко понять, если рассмотреть схему взаимного расположения электронных уровней молекул доноров Д и акцепторов А и возможных переходов между ними (рис. 99). При наличии в растворе лишь одних молекул Д процесс возникновения обычной фосфоресценции развивается по схеме

$$Д + h\nu_п^Д \rightarrow Д^* - - \rightarrow Д^т;\ Д^т \rightarrow Д + h\nu^Д_{фос}. \qquad (5.6.19)$$

Из этой схемы видно, что молекулы Д, поглощая кванты возбуждающего света $h\nu_п^Д$, переходят с невозбужденного $S_Д$ на возбужденный синглетный уровень $S_Д^*$ (в состояние Д*), откуда при подходящих условиях они могут попасть на триплетный уровень $T_Д$ (состояние Дт). При излучательной дезактивации триплетного уровня $T_Д$ молекулы снова возвращаются на невозбужденный уровень $S_Д$ (состояние Д), излучая кванты фосфоресценции $h\nu^Д_{фос}$.

По-иному дезактивация развивается в том случае, если в замороженном растворе находятся молекулы акцептора энергии возбуждения А, которые обладают триплетными уровнями $T_А$, расположенными ниже триплетных уровней $T_Д$ молекул-доноров Д. Существенно также, чтобы их возбужденный синглетный уровень $S_А^*$ был расположен выше возбужденного синглентного уровня донорных молекул. При таких условиях появляется возможность осуществлять возбуждение только молекул доноров, не затрагивая молекулы акцептора. В этом случае дезактивация молекул донора, попавших на уровни $T_Д$, может происходить по иной схеме:

$$Д^т + А \rightarrow Д + А^т;\quad А^т \rightarrow А + h\nu^А_{фос}. \qquad (5.6.20)$$

Следовательно, при наличии рядом с молекулами донора молекул акцептора, молекулы донора Дт могут переходить со своего

триплетного уровня $T_Д$ на триплетный уровень молекул акцептора $T_А$. Из этого триплетного состояния молекулы акцептора возвращаются в невозбужденное состояние $S_А$, излучая кванты сенсибилизированной фосфоресценции $h\nu^А_{фос}$. В результате наблюдаются тушение фосфоресценции молекул донора и возникновение сенсибилизированной фосфоресценции молекул акцептора, которые непосредственно не поглощали возбуждающих квантов. а получали энергию возбуждения резонансным путем от молекул донора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
2. Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей. Минск: 1978.
3. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
4. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976.
5. Böttcher Ch. Theory of Electric Polarisation. Amsterdam. 1952.
6. Taft R. W., Kamlet M. J. J. Amer. Chem. Soc.//1976. V. 98, N 10. P. 2886.
7. Салецкий А. М., Шекунов В. А., Южаков В. И.//Теор. и эксп. химия. 1985. № 2. С. 196.
8. Рубинов А. Н., Томин В. И.//Оптика и спектр. 1970. Т. 20, вып. 6. С. 1082.
9. Рубинов А. Н., Томин В. И. Неоднородное уширение электронных спектров органических молекул в твердых и жидких растворах. Препринт № 348 ИФ АН БССР. Минск, 1984.
10. Томин В. И. Спектроскопия неоднородного уширения в растворах красителей. Тезисы III Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение». Ужгород, 1980.
11. Адамушко А. В., Гулис И. М., Рубинов А. Н., Степанов Б. И., Томин В. И.//Оптика и спектр. 1979. Т. 46, вып. 1. С. 64.
12. Левшин Л. В., Струганова И. А., Толеутаев Б. Н.//Журн. прикл. спектр. 1986. Т. 45, № 5. С. 769.
13. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
14. Smoluchowski M.//Z. Physik Chem. (Leipzig). 1917. Bd 92. S. 129.
15. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
16. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1951.
17. Южаков В. И.//Успехи химии. 1979. Т. 158, № 11. С. 2007.
18. Davies P. H., Coulson C. A.//Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 777.
19. Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А.//Журн. прикл. спектр. 1967. Т. 7, вып. 6. С. 893.
20. Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А.//Журн. прикл. спектр. 1968. Т. 8, вып. 2. С. 283.
21. Левшин Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1965. Т. 29, № 8. С. 1295.
22. Практикум по спектроскопии (под ред. Л. В. Левшина). М.: Изд-во МГУ, 1976.
23. Левшин Л. В., Рева М. Г., Рыжиков Б. Д.//Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия. 1981. Т. 22, № 4. С. 75.
24. Kasha M.//Raediation Research. 1963. V. 20. P. 55.
25. Schiebe G.//Kolloid Z. 1938. Bd 82. S. 1.
26. Левшин Л. В., Низамов Н.//Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия. 1969. Т. 10, № 2. С. 120.
27. Южаков В. И., Абросимова Н. В.//Журн. физ. химии. 1981. Т. 55, № 3. С. 631.
28. Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.//Журн. структ. химии. 1985. Т. 26, № 6. С. 95.

29. Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И.//Журн. прикл. спектр. 1976. Т. 24, № 6. С. 985.
30. Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И.//Журн. прикл. спектр. 1976. Т. 25, № 1. С. 89.
31. Южаков В. И., Салецкий А. М.//Журн. прикл. спектр. 1985. Т. 42, № 5. С. 762.
32. Морозов Ю. В.//Биофизика. 1963. Т. 8. С. 331.
33. Чибисов А. К., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Славнова Т. Д.// //Оптика и спектр. 1975. Т. 38, вып. 1. С. 831.
34. Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1978. Т. 42, № 2. С. 393.
35. Френкель Я. И. Статистическая физика. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. С. 377.
36. Левшин В. Л., Суворов В. С.//Оптика и спектр. 1958. Т. 4, вып. 5. С. 678.
37. Pal M. K., Schubert M.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1821.
38. Низамов Н., Джумадинов Р. Х., Атоходжаев А. К.//Изв. АН СССР. Физика. 1975. Т. 39, № 11. С. 2382.
39. Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д., Савельев В. П.//Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия. 1974. Т. 19, № 2. С. 156.
40. Рева М. Г., Рыжиков Б. Д., Сенаторова Н. Р.//Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрномия. 1980. Т. 21, № 3. С. 63.
41. Förster Th., Kasper K.//Zs. Phys. Chem. (BRD). 1954. Bd 1, H. 5—6. S. 275.
42. Галанин М. Д., Чижикова З. А.//Оптика и спектр. 1983. Т. 55, № 6. С. 1122.
43. Галанин М. Д. Труды ФИАН. 1950. Т. 5. С. 339.
44. Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Сенаторов П. К., Сенаторова Н. Р.//Оптика и спектр. 1981. Т. 50, № 4. С. 688.
45. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978.
46. Феофилов П. П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Физматгиз, 1959.
47. Эмануэль Н. М., Кузьмин М. Г. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1985.
48. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977.
49. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
50. Förster Th.//Ann. der Phys. 1948. Bd 2. S. 55.
51. Галанин М. Д.//Труды ФИАН. 1969. Т. 12. С. 3.
52. Dexter D. L.//J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 836.
53. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
54. Lövshin V. L.//Zs. f. Phys. 1924. V. 26. P. 274.
55. Weigert F., Kappler G.//Zs. f. Phys. 1924. V. 25. P. 99.
56. Gaviola A., Pringsheim P.//Zs. f. Phys. 1924. V. 24. P. 24.
57. Гайсенок В. А., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М.//Журн. прикл. спектр. 1981. Т. 34, вып. 4. С. 839.
58. Perrin J.//Compt. Rend. Acad. Sc. 1927. V. 184. P. 1097.
59. Perrin F.//Compt. Rend. Acad. Sc. 1937. V. 192. P. 1727.
60. Душинский Ф. А.//ДАН СССР. 1937. Т. 14. С. 73.
61. Левшин В. Л.//Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1962. Т. 26, № 1. С. 43.
62. Bojarski C.//J. of Luminescence. 1979. V. 20. P. 373.
63. Bojarski C., Domsta J.//Acta Phys. Acad. Scient. Hungarical. 1971. V. 30. P. 145.
64. Журавлев С. В., Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.//Оптика и спектр. 1982. Т. 53, № 2. С. 245.
65. Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Деркачева Л. Д., Левшин Л. В. Термодинамика и строение растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 275.
66. Bennett R. G.//J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 3037.

67. Rehm D., Eisentall K. B.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 9. P. 387.
68. Салецкий А. М., Южаков В. И.//Кв. электроника. 1985. Т. 12, № 2. С. 294.
69. Журавлев С. В., Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.//Оптика и спектр. 1984. Т. 56, № 6. С. 1044.
70. Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58, № 4. С. 1024.
71. Гулис И. М., Комяк А. И.//Журн. прикл. спектр. 1977. Т. 27, вып. 5. С. 841.
72. Рыжиков Б. Д., Левшин Л. В., Сенаторова Н. Р.//Оптика и спектр. 1978. Т. 45, вып. 2. С. 282.
73. Немкович Н. А., Рубинов А. Н., Томин В. И.//Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 6. С. 270.
74. Weber G.//Biochem. J. 1960. V. 75, N 2. P. 335.
75. Бодунов Е. Н., Колобкова Е. В., Ермолаев В. Л.//Оптика и спектр. 1978. Т. 44, вып. 2. С. 252.
76. Акимов А. И., Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.// //Журн. прикл. спектр. 1982. Т. 37, вып. 2. С. 236.
77. Бодунов Е. Н., Малышев В. А.//Оптика и спектр. 1979. Т. 46, вып. 3. С. 487.
78. Акимов А. И., Левшин Л. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.// //Кв. электроника. 1981. Т. 8, № 11. С. 2339.
79. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.

РАЗДЕЛ II

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

ГЛАВА 6

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

§ 6.1. Основные элементы установок для измерения люминесцентных характеристик

При проведении люминесцентных исследований необходимо измерять различные спектрально-люминесцентные характеристики анализируемых образцов (яркость свечения, электронные спектры люминесценции, квантовый выход и поляризацию люминесценции, спектры фосфоресценции и т. д.). Эти характеристики определяют при помощи различных флуориметров, спектрофлуориметров, фосфориметров и т. д. [1].

Флуориметры предназначены для измерения интегральной яркости свечения образцов и используются в основном при люминесцентном анализе. С помощью этих приборов проводится сравнение яркости свечения исследуемого и эталонного образцов. При таких измерениях необходимо учитывать, что фотоприемники измеряют световой поток, исходящий от светящейся поверхности образца. Отсюда наблюдаемый рост фона может быть связан не только с возрастанием яркости свечения образца, но и с увеличением его площади. В связи с этим при измерениях на флуориметрах необходимо изготовлять эталонные и исследуемые образцы одинаковых размеров или использовать диафрагмы для выделения одинаковых участков их поверхности. При этом следует отметить, что фотометрирование существенно упрощается, если эталонный и исследуемый образцы обладают близким спектральным составом излучения.

Основные компоненты флуориметра показаны на рис. 100. К ним относятся: источник света, спектральные светофильтры, кюветы для исследуемого вещества и регистрирующая система. В установке для изучения флуоресценции приемник располагается вне пучка падающего света (обычно под углом 90°) для уменьшения его фона. Таким образом, приемник регистрирует только свет, испускаемый исследуемым веществом, а в его отсутствие сигнал равен нулю.

Первичный светофильтр служит для выделения длин волн, соответствующих спектру поглощения исследуемых веществ.

Вторичный спектральный фильтр располагают перед детектором, чтобы исключить любое излучение, которое испускается не исследуемым веществом, — так называемый метод скрещенных фильтров. Наличие диафрагмы связано с необходимостью выделения одинаковых участков поверхности исследуемых веществ.

Спектрофлуориметры. При проведении люминесцентных измерений чаще всего необходимо не только определять интегральную яркость свечения исследуемого образца, но и устанавливать относительное распределение энергии в его спектрах люминесценции и возбуждения. Такие измерения выполняются с помощью спектрофлуориметров или просто флуориметров. Если для выделения определенных длин волн в пучках возбуждающего света и света флуоресценции во флуориметрах используются светофильтры, то в спектрофлуориметрах оба пучка или один из них пропускают через монохроматор. На рис. 101 приведена схема типичного спектрофлуориметра. В качестве источника света чаще всего используются ксеноновые лампы, имеющие непрерывный спектр в видимой и УФ области. Прибор снабжен двумя монохроматорами для выделения узких участков спектра как возбуждающего, так и испускаемого света. Оба монохроматора снабжены моторчиками, которые обеспечивают непрерывное сканирование по длинам волн возбуждения и люминесценции. Сканирование осуществляется с помощью блока управления монохроматоров. Интенсивность люминесценции регистрируется с помощью различных типов фотоумножителей (ФЭУ). Электронное устройство обрабатывает сигнал, который обычно изображается графически на двухкоординатном самописце. На пути потока возбуждающего света помещают систему разделения пучка (рис. 101). Она отражает малую ($\sim 4\%$) часть возбуждающего света на эталонный образец. Измеряемая интенсивность флуоресценции эталонного образца пропорциональна интенсивности возбуждающего света. Разделив интенсивность люминесценции образца для определенной длины волны λ на соответствующую величину для эталона, можно учесть колебания интенсивности возбуждающего света.

Спектрофлуориметры могут измерять суммарный поток люминесценции, включающий быструю флуоресценцию и фосфоресценцию. Методы измерения длительных процессов свечения будут рассмотрены в гл. 8. Остановимся теперь на основных характеристиках отдельных компонентов спектрофлуориметров.

§ 6.2. Немонохроматические источники возбуждения люминесценции

При проведении измерений фотолюминесценции исследуемый объект может облучаться возбуждающим светом ультрафиолетового, видимого и даже близкого инфракрасного диапазона частот. Этот процесс может осуществляться источниками теплового излучения (лампы накаливания) или газоразрядными лампами (рту-

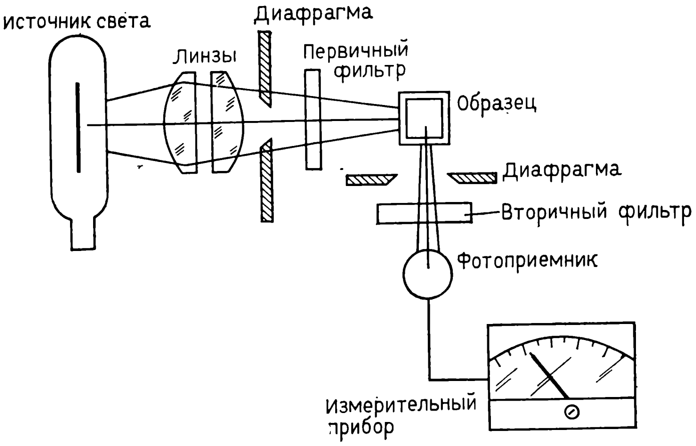


Рис. 100. Упрощенная схема флуориметра

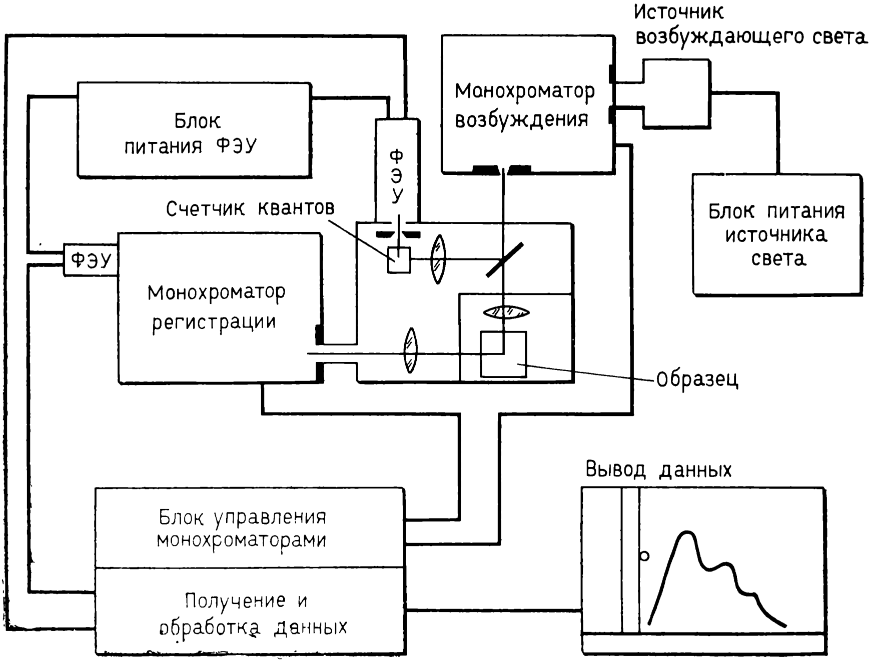


Рис. 101. Схема типичного спектрофлуориметра

ные, ксеноновые и др.). В последние годы в качестве источников возбуждения люминесценции все чаще используются лазеры. Пригодность данного источника света можно оценить исходя из его спектральной характеристики. Вследствие того что интенсивности возбуждающего света малы, для надежной регистрации люминесценции необходимо, чтобы в спектре возбуждающего источника содержалось достаточное количество энергии в области поглощения исследуемого образца. При этом большое значение придается стабильности его работы.

Источники теплового излучения. Тепловое излучение представляет собой электромагнитное излучение, испускаемое телом, находящимся в состоянии термодинамического равновесия и имеющим определенную температуру.

Светящиеся поверхности характеризуются мощностью излучения единицы поверхности

$$W = dP/dS, \tag{6.2.1}$$

где dP — поток излучения, испускаемый элементом поверхности dS.

В свою очередь, dP может быть определен как

$$dP = B\,dS\cos\alpha d\theta, \tag{6.2.2}$$

где $d\theta$ — телесный угол, в пределах которого испускается излучение, α — угол между направлением излучения и нормалью к элементу поверхности dS, B — коэффициент, носящий название яркости свечения поверхности.

Кроме этих двух величин тела обычно характеризуют поглощательной способностью A, которая равна отношению мощности излучения $P_{погл}$, поглощенный телом, к падающей на него мощности излучения $P_{пад}$:

$$A = P_{погл}/P_{пад}. \tag{6.2.3}$$

Если $A=1$, то тело поглощает все падающее на него излучение. Такое тело принято называть абсолютно черным телом.

Связь между B и A описывается законом Кирхгофа, который гласит: «Для всякого тела отношение его лучеиспускательной способности к поглощательной одно и то же и равно лучеиспускательной способности абсолютно черного тела при той же температуре».

Если рассматривать спектральный интервал, равный единице, то для него закон Кирхгофа записывается в следующем виде:

$$b_\nu(\nu, T)/a_\nu(\nu, T) = b_\nu^0(\nu, T), \tag{6.2.4}$$

где величины $b_\nu(\nu, T)$, $a_\nu(\nu, T)$, B и A связаны интегральными соотношениями

$$B = \int_0^\infty b_\nu(\nu, T)d\nu, \quad A = \int_0^\infty a_\nu(\nu, T)d\nu. \tag{6.2.5}$$

В выражении (6.2.4) $b_\nu^0(\nu, T)$ есть спектральная яркость абсолютно черного тела. Следует отметить, что если $b_\nu(\nu, T)$, $a_\nu(\nu, T)$ являются функциями частоты и температуры, то величины B и A зависят только от температуры.

Нахождение функции $b_\nu^0(\nu, T)$ представляет собой весьма сложную задачу. Значительно проще определяется интегральная энергетическая светимость абсолютно черного тела $B^0 = \int_0^\infty b_\nu^0(\nu, T)d\nu$. Интегральная энергетическая светимость может быть определена из закона Стефана—Больцмана:

$$B^0 = \sigma(T^4 - T_0^4), \tag{6.2.6}$$

где $\sigma = 5{,}67032 \cdot 10^{-8}$ Вт/М²К⁴, T — абсолютная температура излучающего тела, T_0 — абсолютная температура окружающей среды.

Поглощательная способность реальных нечерных тел меньше единицы. Они излучают меньше абсолютно черного тела при тех же длинах волн и температурах. Их излучение обычно характеризуют относительной яркостью излучения $\varepsilon(\nu, T)$, определяемой отношением яркости рассматриваемого b_ν и абсолютно черного b_ν^0 тел:

$$\varepsilon(\nu, T) = b_\nu(\nu, T)/b_\nu^0(\nu, T). \tag{6.2.7}$$

Интегральная энергетическая светимость имеет зависимость от температуры, сходную с законом Стефана—Больцмана:

$$B = \varepsilon(\nu, T)\sigma(T^4 - T_0^4). \tag{6.2.8}$$

Коэффициент $\varepsilon(\nu, T)$ сильно зависит от температуры. Так, у вольфрама на длине волны ~1 мкм при $T = 1500$ К $\varepsilon = 0{,}15$, а при $T = 3500$ К она резко увеличивается и соответствует $\varepsilon = 0{,}34$. Из этого следует, что с увеличением температуры излучение реальных тел все больше приближается к излучению абсолютно черного тела.

Типичным примером источников теплового излучения, используемых в спектроскопии, являются лампы накаливания. В качестве накаленного тела в этих источниках применяется вольфрамовая нить, излучение которой близко к излучению абсолютно черного тела. Рабочая температура вольфрамовой нити составляет 2200—3000 К (температура плавления вольфрама близка к 3600 К).

Общий поток излучения лампы накаливания зависит от температуры нити накала и ее электрической мощности (измеряемой в ваттах). Излучение ламп накаливания имеет непрерывный спектр. На рис. 102 представлено распределение энергии в спектре излучения обычной лампы накаливания при двух температурах. Из него видно, что в ультрафиолетовой области энергия, испускаемая лампой, очень мала, а максимум ее излучения расположен в красной части спектра. У всех ламп накаливания на

излучение в видимой области спектра расходуется 4—5% подводимой к ним электрической энергии; остальная ее часть рассеивается в виде тепла. Срок службы и максимальная температура нити лампы накаливания ограничены процессами распыления вольфрама, в результате которых нить становится тоньше и перегорает. Для продления срока действия в газы, наполняющие колбы ламп, добавляется галоген (йод или бром), который химически взаимодействует с испаряющимся вольфрамом, образуя летучее вещество (в случае йода — это йодид вольфрама). Его

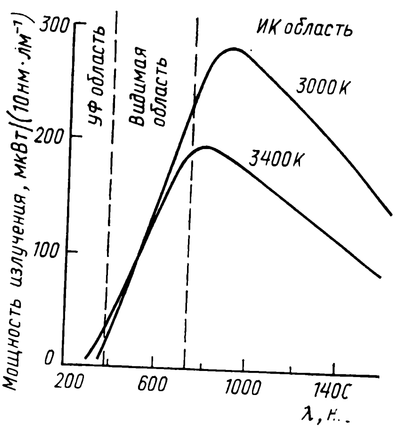


Рис. 102. Спектральная зависимость мощности излучения лампы накаливания при двух температурах ее нити (3000 и 3400 К)

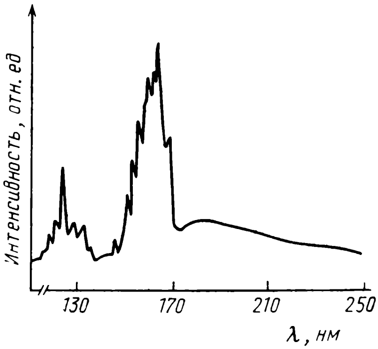


Рис. 103. Спектр излучения водородной лампы

молекулы, попадая на накаленную нить, диссоциируют, и на ней осаждается металлический вольфрам. Поэтому срок службы вольфрамогалогенной лампы значительно больше, чем обыкновенных ламп накаливания.

По спектральному распределению вольфрамогалогенные лампы отличаются от обычных ламп накаливания. Это объясняется двумя причинами: во-первых, пары галогена обусловливают некоторое спектральное поглощение; во-вторых, выход излучения в ультрафиолетовой области у них выше благодаря тому, что колбы этих ламп изготовляются из кварца в отличие от обычных ламп накаливания, у которых они стеклянные.

Лампы накаливания могут работать при питании как постоянным, так и переменным током. Однако для обеспечения надежной стабилизации их работы предпочтительным является питание стабилизированным постоянным током.

Газоразрядные источники излучения. Большинство газоразрядных ламп являются источниками не только видимого, но и ультра-

фиолетового излучения. При подаче на лампу напряжения небольшое количество свободных электронов, присутствующих в газе, ускоряется электрическим полем до энергий, существенно превышающих энергии ионизации нейтральных атомов и молекул. Такие электроны усиливают ток, проходящий через лампу, и скорость ионизации возрастает лавинообразно. Электрический ток поддерживает заряженные и нейтральные частицы в непрерывном движении, электронные оболочки ионов и атомов возбуждаются до высоких энергетических уровней и, излучая фотоны, возвращаются в исходное состояние.

Каждый газ излучает фотоны определенной величины (длины волны). При его высоких давлениях доминирующими оказываются не длины волн, соответствующие переходам из возбужденного состояния в основное, а длины волн, соответствующие переходам между высокоэнергетическими уровнями.

Спектральное излучение газа квазимонохроматично только в области очень низких давлений. При увеличении давления в газоразрядных лампах спектральные линии излучения существенно уширяются.

При люминесцентных измерениях наиболее часто используются следующие газоразрядные источники излучения: водородные, дейтериевые и ртутные лампы высокого давления, а также лампы сверхвысокого давления (аргоновые, криптоновые, ксеноновые и ртутные).

К числу наиболее распространенных источников возбуждения в ультрафиолетовой части спектра относятся водородные лампы. Газовый разряд в водороде излучает не только отдельные спектральные линии, но и непрерывный спектр (континиум), расположенный в ультрафиолетовой области [2]. На рис. 103 представлен спектр излучения водородной лампы. Из него видно, что лампы такого типа излучают непрерывный спектр в области 170—250 нм и линейчатый в области 90—170 нм. Флуктуации разрядного тока (в небольших пределах) или давления водорода не влекут за собой изменение распределения энергии в спектре (в отличие от ламп накаливания, у которых изменение тока существенно меняет интенсивность в спектре излучения). В связи с этим водородная лампа является удобным источником возбуждения с известным распределением энергии в области 170—300 нм. Широко используются для возбуждения в этой области спектра также лампы, наполненные дейтерием, которые на 30—50% эффективнее водородных ламп.

При люминесцентном анализе чаще всего используются газоразрядные ртутные лампы [3]. Применение ртути в источниках света обусловлено несколькими причинами. Во-первых, пары ртути имеют небольшое число ярких широко расставленных спектральных линий, расположенных в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. Во-вторых, давление паров ртути можно менять от 0,1 до 10^6 Па. В-третьих, пары ртути химически мало активны и почти не взаимодействуют с материалами, из которых изго-

товлены колбы и электроды ртутных ламп. Спектральное распределение излучения ртутных ламп сильно зависит от давления наполняющего их газа. Поэтому различают три типа ртутных разрядных ламп: лампы низкого давления (1,33 Па), лампы высоко-

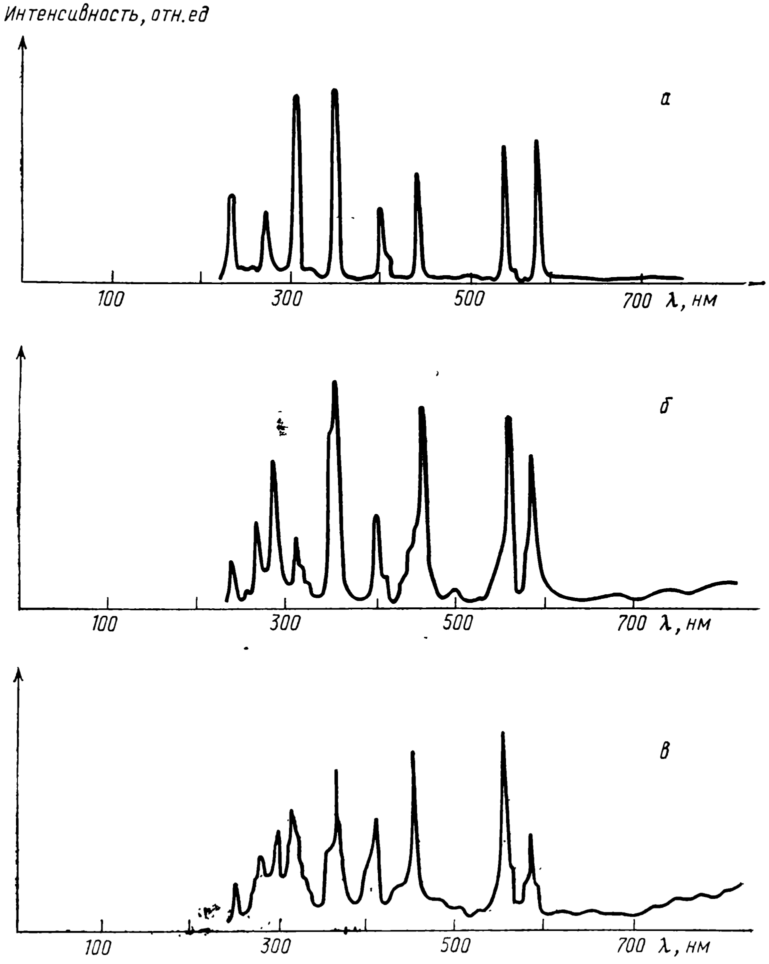


Рис. 104. Спектральное распределение энергии излучения ртутных ламп низкого (а), высокого (б) и сверхвысокого (в) давления

го давления ((1,33—5,32)·10^4 Па), лампы сверхвысокого давления (10^6 Па). На рис. 104 представлены спектральные распределения энергии излучения для этих трех типов ртутных ламп.

Мощность излучения для ламп высокого давления приблизительно в 50—100 раз выше (ПРК-4 (220 Вт), ПРК-2 (375 Вт),

ПРК-5 (240 Вт), ПРК-7 (1 кВт), чем для ламп низкого давления (15—30 Вт). Для ламп сверхвысокого давления * эти величины в 10^3—10^4 раз выше, чем для ламп низкого давления.

Ртутная дуга не подчиняется закону Ома, а обладает отрицательной вольт-амперной характеристикой (напряжение на лампе падает при увеличении проходящего через нее тока). Поэтому при питании ртутных ламп используются балластные цепи, которые ограничивают ее ток. Балластная схема для работы в цепи переменного тока обычно состоит из трансформатора, преобразующего напряжение в цепи питания в напряжение, необходимое для зажигания дуги и индуктивного или емкостного реактивного сопротивления. На рис. 105,а представлена схема питания ртут-

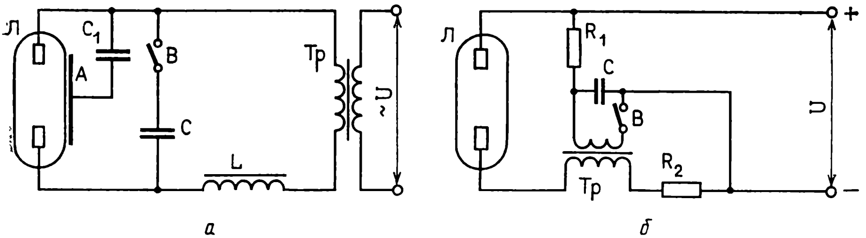


Рис. 105. Типичные схемы питания ртутной лампы переменным (а) и постоянным (б) током

ной лампы переменным током. Для облегчения зажигания на ртутные лампы высокого давления снаружи накладывают узкую металлическую полоску *A*, которая соединяется с конденсатором C_1. Пусковое устройство состоит из дросселя *L* и конденсатора *C*.

Несмотря на то что ртутные лампы конструируют для работы на переменном токе, их с успехом можно использовать и при питании постоянным током (рис. 105, б). В этом случае зажигание ртутных ламп осуществляется при помощи специальных пусковых устройств, собранных по импульсной схеме путем замыкания и размыкания ключа *B* в цепи импульсного трансформатора (схема так называемого последовательного запуска).

Для большинства люминесцентных измерений в спектрофлуориметрах удобнее использовать газоразрядные лампы, имеющие непрерывный спектр испускания. К ним относятся лампы сверхвысокого давления (аргоновые, криптоновые, ксеноновые). Ввиду высокого давления (~20 атм) напряжение зажигания таких газоразрядных ламп доходит до десяти киловольт. Для запуска и питания этих ламп используется схема, представленная на рис. 105, б. При разогревании лампы давление в ее колбе возрастает примерно до 60 атм. Излучение газовых ламп сверхвысоко-

* Отечественной промышленностью выпускается несколько типов ртутных ламп сверхвысокого давления: ДРШ-50, ДРШ-100, ДРШ-250, СВДШ-250, СВДШ-800.

го давления имеет сплошной спектр с отдельными спектральными линиями, выделяющимися на его фоне. На рис. 106 представлена спектральная зависимость распределения энергии в газовых лампах сверхвысокого давления (аргон, ксенон, криптон) [1]. Из него видно, что наибольшая протяженность сплошного спектра наблюдается у ксеноновых ламп. Цветовой состав их излучения близок к солнечному свету. Поэтому большинство современных установок, используемых в люминесцентных измерениях, содержит ксеноновые лампы высокого давления.

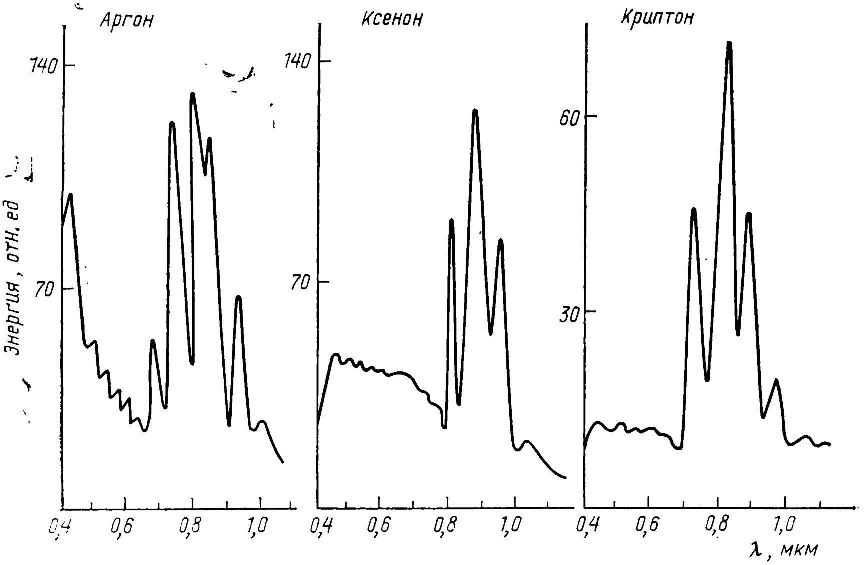


Рис. 106. Спектральные зависимости излучения некоторых газовых ламп сверхвысокого давления

На рис. 107 приведено сравнение относительного распределения энергии излучения в спектрах перечисленных выше источников света. Из этого рисунка видно, что вольфрамовые лампы целесообразно применять при работе в длинноволновой видимой части спектра (кривая 1). В области длин волн 300—700 нм для возбуждения люминесценции наиболее удобны ксеноновые лампы (кривая 2). В области длин волн менее 300 нм энергия излучения ксеноновых ламп сверхвысокого давления мала, так что здесь предпочтительнее использовать ртутные лампы низкого давления (кривая 3). Для возбуждения в УФ области целесообразно применять водородные (кривая 4) или дейтериевые лампы.

При использовании газоразрядных ламп для люминесцентных исследований очень существенно обеспечить хорошую стабилизацию их излучения. Это особенно важно при работе с ксеноновыми лампами. Однако даже при высокой стабилизации электриче-

ского питания изображение светящегося разрядного пятна непрерывно перемещается по поверхности возбуждаемого объекта («блуждание дуги»). Этот эффект может быть уменьшен путем улучшения конструкции лампы и повышения стабильности источника питания. «Блуждание дуги» желательно уменьшить также из-за того, что оно является причиной слабого переменного сдвига всего спектра излучения ламп.

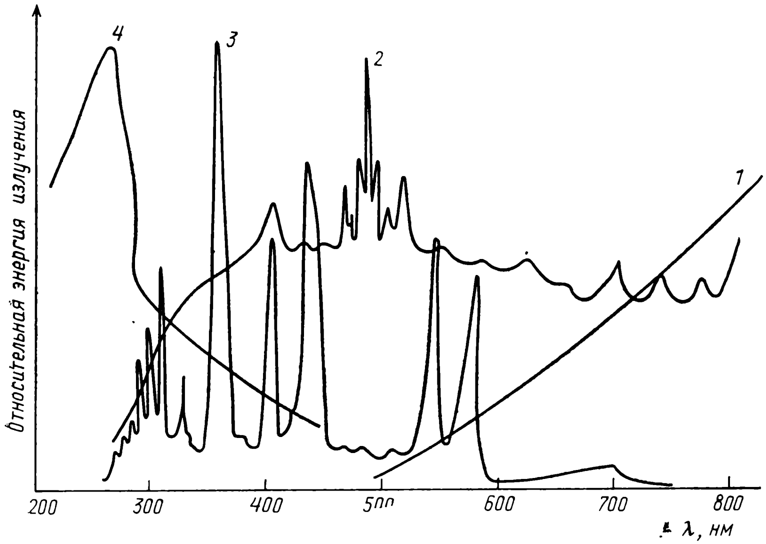


Рис. 107. Относительное спектральное распределение энергии излучения вольфрамовой (1), ксеноновой (2), ртутной (низкого давления) (3) и водородной лампы (4)

При работе с газоразрядными лампами сверхвысокого давления необходимо соблюдать некоторые меры предосторожности. Так как давление газа в лампе в рабочем режиме высокое ($\sim 10^6$ Па), то при их работе существует опасность взрыва. Поэтому лампы снабжены защитным кожухом. При работе газоразрядных ламп в воздухе выделяются токсичные газы — озон и окись азота. Озон выделяется при воздействии на воздух ультрафиолетового излучения с длинами волн $\sim$180—210 нм. Для удаления озона газоразрядные лампы необходимо помещать под вентиляционным колпаком или вытяжкой. Кожух в этом случае служит также для того, чтобы направлять на лампу воздух и удалять избыток тепла и озона. Для теплоотвода используется также водяное охлаждение. Кроме того, газоразрядные лампы излучают большое количество ультрафиолетовых лучей, которые могут вызвать ожоги сетчатки глаз. Поэтому, работая с этими лампами, следует одевать специальные защитные очки, не пропускающие ультрафиолетовую радиацию.

Лазеры. В качестве источников возбуждения люминесценции все чаще используются лазеры. Для лазерного излучения характерны когерентность, высокая монохроматичность, точная параллельность пучка, большая мощность и малая расходимость. В настоящее время имеется большое количество лазеров, которые отличаются активными средами, спектральными и энергетическими характеристиками [4—7]. Сводка параметров отечественных лазеров, которые используются в люминесцентных измерениях, приведена в табл. 6.

§ 6.3. Светофильтры и монохроматоры

При осуществлении люминесцентных измерений обычно необходимо выделить часть спектра возбуждения или люминесценции, а также, наоборот, устранить (отрезать) часть спектра, мешающую их проведению. Для этих целей используют светофильтры и монохроматоры.

Светофильтры. По своим спектральным характеристикам светофильтры делятся на полосовые и отрезающие. Каждый светофильтр имеет свой спектр пропускания

$$T(\lambda)=I_{\Phi}(\lambda)/I_0(\lambda), \qquad (6.3.1)$$

где $I_{\Phi}(\lambda)$ и $I_0(\lambda)$ — интенсивности прошедшего и падающего излучения.

В ряде случаев светофильтры, используемые для ослабления света, характеризуются оптической плотностью $D=-\lg T$. Для полосовых светофильтров вводятся рабочая длина волны λ_0 (длина волны, соответствующая максимуму пропускания), величина пропускания $T_{\text{макс}}$, прозрачность T_0 за пределами этой полосы (фон) и контрастность $T_{\text{макс}}/T_0$. Для отрезающих светофильтров вводятся две характеристики: длина волны, соответствующая переходу от прозрачности к непрозрачности светофильтра и крутизна его спектральной характеристики.

По принципу действия светофильтры можно разделить на поглощающие (абсорбционные), дисперсионные, интерференционные и интерференционно-поляризационные. Абсорбционные светофильтры являются наиболее простыми и представляют собой пластины, изготовленные из определенных сортов цветного стекла, пластических масс, пленок и т. д. В основном используются стеклянные абсорбционные светофильтры, которые обычно являются отрезающими. При выделении наиболее важных для возбуждения отдельных участков ультрафиолетового спектра могут быть использованы так называемые черные стекла (увиолевое стекло, покрытое окисью никеля), имеющие промышленное обозначение «фильтры УФС». Для выделения отдельных ртутных линий, наиболее часто используемых при возбуждении люминесценции, применяются абсорбционные светофильтры, представляющие собой комбинацию цветных и черных стекол. Отечественной промышленностью выпускается «набор светофильтров

Таблица 6

Параметры отечественных промышленных лазеров, применяемых в люминесцентных измерениях

Тип	Марка	$\lambda_{ген}$ мкм	Выходная мощность		Длительность импульсной генерации, нс	Частота, Гц	Примечание
			средняя, Вт	импульсная, кВт			
Твердотельные YAG : Nd^{3+}	ЛТН-401А	0,532	1	—	—	—	
	ЛТН-4015	0,532	2	—	—	—	
	ЛТН-402	0,532	0,3	—	—	—	
	ЛТИ-501	1,064	8	—	—	5÷50	
	ЛТИ-502	1,064	16	—	—	8÷50	
	ЛТИ-504	1,064	4	—	—	5÷25	
	ЛТИ-701	0,532	4	—	—	1÷25	
	ЛТИ-702	0,532	2	—	—	1÷25	
Газовые гелий-неоновые	ЛГ-38	0,6328	$50\cdot10^{-3}$	—	—	—	
	ЛГН-104	0,6328	$50\cdot10^{-3}$	—	—	—	
	«Гном»	0,6328	$1\cdot10^{-2}$	—	—	—	
	ЛГ-72	0,6328	$5\cdot10^{-3}$	—	—	—	
Газовые азотные	ЛГИ-21	0,337	$3\cdot10^{-3}$	3	8÷10	100	
	ЛГИ-502	0,337	$120\cdot10^{-3}$	15	6÷8	1000	
Гелий-кадмиевые	ЛПМ-11	0,4416	$(25—30)\cdot10^{-3}$	—	—	—	
		0,325	$(3—5)\cdot10^{-3}$	—	—	—	
	ЛГ-61	0,4406	50	—	—	—	
	ЛГ-62	0,4416	100	—	—	—	
	ЛГ-70	0,4416	40	—	—	—	

Тип	Марка	$\lambda_{ген}$ мкм	Выходная мощность		Длительность импульсной генерации, нс	Частота, Гц	Примечание
			средняя, Вт	импульсная, кВт			
Аргоновые	ЛГ-106М-1	0,46 0,52	1,0	—	—	—	
	ЛГН-402	0,4545 0,5145	4,0	—	—	—	
	ЛГН-404А	0,4545 0,5145	1,0	—	—	—	
	ЛГН-503	0,4880	1,0	—	—	—	—
	ЛГН-502	0,4545 0,5145	2,0	—	—	—	—
На парах меди	ИЛГИ-101	0,5105; 0,5782	2,5—3,5	40—60	10÷15	$(5-20)\cdot10^{-3}$	
	ЛПМИ-75	0,5105;	3,0	30	10÷20	10^4	
Криптоновый	ЛГН-4046	0,62—0,68	0,6	—	—	—	
Лазеры на красителях, ламповая накачка	ЛЖИ-404	0,43—0,75	0,7	35	10^3	50	энергия для $\lambda=575$ нм (краситель родамин 6Ж).
	ЛЖИ.405	0,43—0,75	0,8		$1,5\cdot10^3$	10	
	ЛЖИ-406	0,43—0,75	1,0	125	$2\cdot10^3$	10	
	ЛЖИ-407	0,43—0,75	2,0		$2,5\cdot10^3$	5	
	ЛЖИ-408	0,43—0,75	—	200	$3,5\cdot10^3$	2	
	ЛЖИ-409	0,43—0,75	—	240	$5\cdot10^3$	0,3	
Лазеры на красителях лазерная накачка	ЛЖИ-502	0,36—0,85		6	10	500	источник накачки ЛГИ-502
	ЛЖИ-504	0,53—0,72	0,6	—	20	10^4	источник накачки ИЛГИ-101
	ЛЖИ-507	0,36—0,79	1,0	120	10	100	источник накачки N_2-лазер «Крона-1»

для выделения линий ртутного спектра». Данный набор позволяет выделять основные линии ртутного спектра: $\lambda=312+303$ нм и $\lambda=365$ нм (ультрафиолетовые линии), $\lambda=405$ нм (фиолетовая линия), $\lambda=436$ нм (синяя линия), $\lambda=546$ нм (зеленая линия), $\lambda=578$ нм (желтая линия).

Дисперсионные светофильтры состоят из мелких частиц какого-либо вещества, взвешенного в другом. Если кривые дисперсии $n(\lambda)$ (n — показатель преломления) этих веществ пересекаются при определенной длине волны, то свет этой длины волны проходит через такой светофильтр, не рассеиваясь (как через однородное вещество). Излучение других волн рассеивается. Дисперсионные светофильтры наиболее часто используются при работе в ИК области спектра [8].

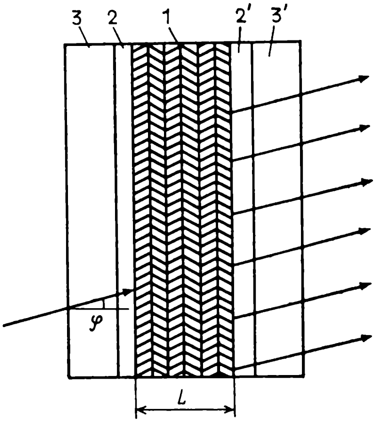


Рис. 108. Устройство интерференционного светофильтра: 1 — стеклянная или кварцевая пластинка с напыленными слоями диэлектрика и металла; 2,2′ — зеркала; 3,3′ — отрезающие светофильтры

Интерференционные светофильтры — многослойные тонкопленочные структуры. Их действие основано на использовании явления многолучевой интерференции. Они представляют собой стеклянные или кварцевые пластинки, на поверхность которых напыляется несколько чередующихся слоев металла и диэлектрика или двух различных диэлектриков (рис. 108). Кривые пропускания светофильтров образуются в результате интерференции падающего света и света, отраженного на границах раздела множества тонких пленок. Таким образом, интерференционные светофильтры можно представить как тонкие твердотельные интерферометры Фабри—Перо с фиксированными промежутками.

Длина волны λ в максимуме пропускания интерферометра Фабри—Перо определяется соотношением

$$2nL\cos\varphi=m\lambda, \quad (6.3.2)$$

где n — показатель преломления прослойки, L — толщина прослойки (1), φ — угол падения (рис. 108), m — порядок интерференции (целое положительное число), λ — длина волны для конкретного максимума пропускания. Пусть, например, интерференционный светофильтр рассчитан на $\lambda=560$ нм в первом порядке [2], причем зеркало 2 (рис. 108) отражает все длины волн. Тогда для прослойки толщиной L будут возникать максимумы пропускания с длинами волн 560, 280, 186 нм и т. д. (рис. 109, а). Пропускание же зеркал (2′) имеет зависимость от длины волны,

представленную на рис. 109, б. Так как подложки светофильтра сделаны из стекла, то светофильтр не прозрачен в УФ области спектра. В результате светофильтр будет иметь кривую прозрачности, представленную на рис. 109, в. Светофильтр будет иметь узкий максимум на длине волны 560 нм и широкие области пропускания по обе стороны от него, для устранения которых добавляют два стеклянных отрезающих фильтра (3) (рис. 108), пропускание этих светофильтров (на рис. 109, в) отмечено пунктиром.

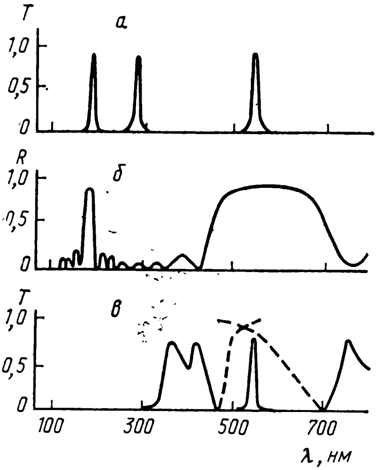


Рис. 109. Зависимость пропускания прослойки L (а), зеркала $2'$ (б) и интерференционного светофильтра (в) от длины волны

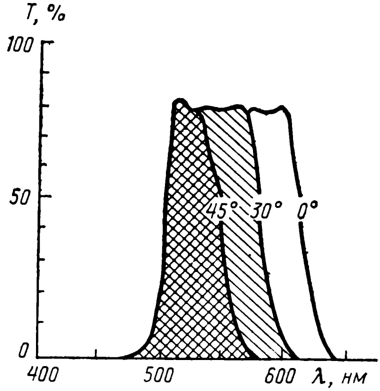


Рис. 110. Зависимость полосы пропускания интерференционного светофильтра от угла между его плоскостью и направлением падающего света

Интерференционные светофильтры бывают двух типов:

1) широкополосные светофильтры с резким краем полосы пропускания, прозрачные для коротковолнового или длинноволнового излучения;

2) полосовые фильтры, пропускающие желаемый интервал длин волн. При наклоне фильтра относительно направления падающего света длина волны, соответствующая максимуму его пропускания, смещается в коротковолновую область, допуская, таким образом, некоторую перестройку полосы прозрачности. На рис. 110 представлено изменение полосы пропускания фильтра, вызванное изменением его наклона.

Монохроматоры. Спектральные приборы, выделяющие узкий спектральный интервал с выбранной центральной длиной волны, называются монохроматорами. В зависимости от диспергирующего элемента — призма или дифракционная решетка — монохроматоры разделяются на призменные и дифракционные. Принци-

пиальная схема призменного монохроматора представлена на рис. 111. Монохроматор состоит из коллиматора (1) (объектив с входной щелью), диспергирующей системы (2) (в данном случае равносторонняя призма), объектива (3) и выходной щели монохроматора (4). Проходя через призму, световые лучи дважды преломляются и в результате этого отклоняются от первоначального направления на угол φ (рис. 111). Зависимость угла отклонения φ монохроматического луча после прохождения призмы от угла падения i_1 (рис. 111) такова, что при условии $i_1=i_2$ угол φ принимает наименьшее значение, при этом распространение луча происходит параллельно основанию призмы b. В этом случае угол отклонения φ называется углом наименьшего отклонения.

Дисперсия монохроматора определяет пространственное распределение света по длинам волн. Характеристикой этого свойства может служить как угловая, так и линейная дисперсии. Основной величиной является угловая дисперсия, которая определяет зависимость от длины волны λ угла отклонения φ при постоянном угле i (рис. 111). Выражение для угловой дисперсии имеет вид [9]

$$\frac{d\varphi}{d\lambda}=\frac{dn}{d\lambda}\,\frac{2\sin^2\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1-n^2\sin^2\frac{\alpha}{2}}}, \tag{6.3.3}$$

где α — преломляющий угол призмы (рис. 111). Зависимость $n(\lambda)$ на ограниченном участке спектра можно установить с помощью приближенной формулы Гартмана

$$n=n_0+c(\lambda-\lambda_0), \tag{6.3.4}$$

где n_0, c, λ_0 — три константы, которые легко установить, если для трех длин волн λ_1, λ_2, λ_3 известны показатели преломления n_1, n_2, n_3. Значение $dn/d\lambda$ в (6.3.3) определяется дифференцированием выражения (6.3.4). Для наиболее распространенных призм с преломляющим углом $\alpha=60°$ получаем

$$\frac{d\varphi}{d\lambda}=\frac{2}{\sqrt{4-n^2}}\,\frac{dn}{d\lambda}. \tag{6.3.5}$$

На практике чаще используется понятие линейной дисперсии $dl/d\lambda$, которая дает истинное расстояние dl между двумя близкими линиями спектра, различающимися по длине волны на $d\lambda$. Линейная дисперсия связана с угловой соотношением

$$\frac{dl}{d\lambda}=\frac{d\varphi}{d\lambda}f, \tag{6.3.6}$$

где f — фокусное расстояние объектива монохроматора (3) (рис. 111).

Для того чтобы оценить способность прибора разделять спектральные линии близких длин волн, применяется характеристика, называемая разрешающей способностью, или разрешающей силой. Количественно она определяется соотношением длины

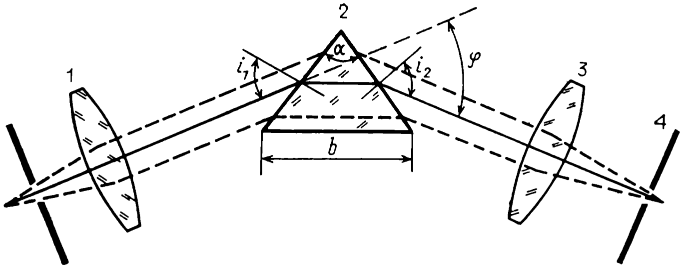


Рис. 111. Принципиальная схема призменного монохроматора

волны и расстояния $\delta\lambda$ между двумя близкими едва различимыми раздельными линиями

$$R=\lambda/\delta\lambda, \tag{6.3.7}$$

где $\delta\lambda$ называется пределом разрешения прибора и определяется шириной инструментального контура линии (распределение освещенности, отображаемое спектральным прибором от строго монохроматического излучения). Разрешающая сила для призмы R определяется по формуле

$$R=b\frac{dn}{d\lambda}, \tag{6.3.8}$$

где b — основание призмы.

Рассмотрим схемы наиболее часто используемых вариантов призменных монохроматоров (рис. 112).

Сканирование спектра в монохроматоре может быть осуществлено как передвижением выходной щели прибора по спектру, так и перемещением спектра относительно нее. Однако чаще всего выбирают второй способ сканирования спектра. При этом, если щели (входная и выходная) неподвижны, необходимо, чтобы при этом угол отклонения призмы был постоянен и близок к минимальному. Примером таких призм является призма Аббе (рис. 112, а), где пунктирными линиями показано, что эта призма особой формы эквивалентна двум 30-градусным диспергирующим призмам, соединенным 45-градусной призмой полного внутреннего отражения. Общее отклонение луча равно 90°. Призма (1) и зеркало (2), жестко связанные между собой (рис. 112, б), также обеспечивают постоянное отклонение луча. Причем суммарное отклонение зависит от угла φ (рис. 112, б). Сканирова-

ние спектра в таком монохроматоре осуществляется поворотом зеркала и призмы вокруг оси 0. На практике используются также монохроматоры, призмы в которых установлены не в минимуме отклонения. В качестве примера на рис. 112, в представлена такая система, состоящая из неподвижной призмы (1) и вращающегося зеркала (2). В таких монохроматорах луч света меняет свое направление на противоположное (рис. 112, в). Так как луч проходит через призму дважды, такие монохроматоры обладают большой дисперсией. Системой, изменяющей направление

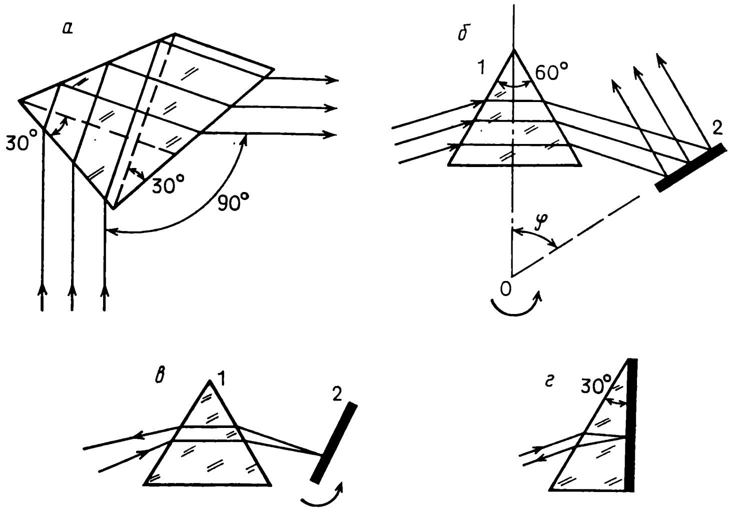


Рис. 112. Схемы различных призменных монохроматоров

луча, может служить также и 30-градусная призма Литтрова с зеркальной задней стенкой (рис. 112, г). В данном случае плоскость зеркала совпадает с высотой призмы, т. е. эта система представляет собой частный случай системы, представленной на рис. 112, б, для которой $\varphi=0$.

В флуоресцентной спектроскопии все большее распространение получают монохроматоры с дифракционными решетками. Дифракционная решетка представляет собой систему большого числа щелей, расположенных близко друг к другу на одинаковых расстояниях. Чем больше число щелей N имеет решетка, тем больше ее разрешающая сила. В спектральных приборах используются решетки различных типов: плоские, вогнутые и с различным профилем штрихов. Рассмотрим спектральные приборы с плоскими решетками. Пусть на плоскую прозрачную решетку *ДР* перпендикулярно к ее поверхности падает параллельный пучок света (рис. 113, а). Рассмотрим распределение интенсивности света в дифракционной картине, наблюдаемой на беско-

нечности, либо в фокальной плоскости линзы (на рис. 113, а точка P). Дифрагированные от щелей решетки волны интерферируют между собой и образуют дифракционную картину. Следовательно, дифракционная картина от решетки является резуль-

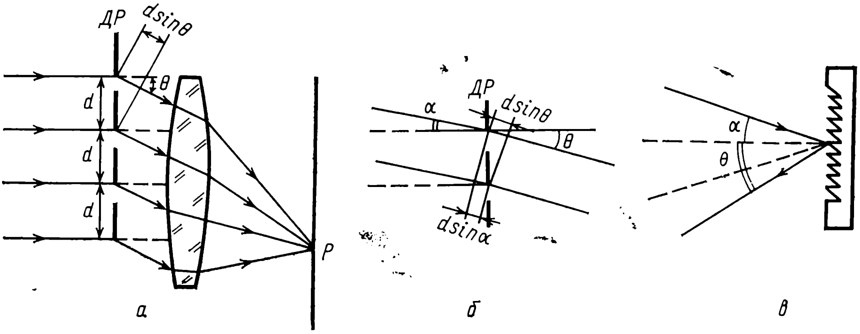


Рис. 113. Дифракционные решетки

татом дифракции волн на каждой щели и последующей интерференции волн от различных щелей. Разность хода волн от двух соседних щелей Δ и разность фаз δ между ними равны

$$\Delta = d \sin\theta, \qquad (6.3.9)$$

$$\delta = m\Delta = md \sin\theta, \qquad (6.3.10)$$

где m — порядок интерференции, d — постоянная решетки (суммарная ширина ее прозрачного и непрозрачного участков), θ — угол между направлением наблюдения интерференционной картины и нормалью к решетке. Направление на главный максимум θ_m можно установить из выражения

$$d \sin\theta_m = m\lambda, \qquad (6.3.11)$$

где λ — длина волны, m — порядок интерференции ($m=0$, ± 1, $\pm 2 \ldots$).

При наклонном падении плоской волны под углом α к дифракционной решетке (рис. 113, б) положение главных максимумов определяется условием

$$d(\sin\theta - \sin\alpha) = m\lambda. \qquad (6.3.12)$$

В современных дифракционных спектральных приборах используются отражательные решетки. Для таких систем уравнение дифракционной решетки имеет вид

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\theta), \qquad (6.3.13)$$

где α — угол падения света на дифракционную решетку, θ — угол отражения (рис. 113, в).

Дифференцируя уравнение (6.3.11), можно получить выражение для угловой дисперсии решетки:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d\cos\theta}. \qquad (6.3.14)$$

Для определения угловой дисперсии чаще пользуются соотношением

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{Nm}{A\cos\theta}, \qquad (6.3.15)$$

где N — число штрихов решетки, A — линейная апертура решетки (при ее полном освещении A — длина штрихованной области). Разрешающая сила решетки R определяется по формуле

$$R = Nm. \qquad (6.3.16)$$

Плоские решетки, используемые в большинстве спектральных приборов, являются отражательными. Монохроматоры с плоскими дифракционными решетками в отличие от призменных приборов имеют зеркальные объективы и при наличии сменных решеток с разным числом штрихов могут работать в широкой области спектра. Основными схемами таких монохроматоров являются схемы Литтрова, Фасти—Эберта и Черни—Турнера (рис. 114). Автоколлимационное устройство, разработанное Литтровым, предназначено для получения большой линейной дисперсии (рис. 114, а). Пучок света, расходящийся от входной щели, делается параллельным с помощью линзы коллиматора и входит в диспергирующую систему (решетку). Отраженный от нее свет снова проходит через коллиматор, который уже служит линзой камеры и фокусирует спектр, который выделяется выходной щелью. Другой схемой монохроматора с большой линейной дисперсией является схема Фасти—Эберта (рис. 114, б). Коллиматором и камерным объективом в ней служат различные части одного и того же вогнутого зеркала. Наиболее распространенной схемой монохроматоров, используемых в спектрофлуориметрах, является схема Черни—Турнера (рис. 114, в). Наличие раздельных коллиматорного и камерного зеркал в этой схеме позволяет уменьшить астигматизм. Излучение, проходящее через входную щель (рис. 114, в), плоским зеркалом 1 направляется на вогнутое зеркало 2, после чего падает на плоскую отражающую дифракционную решетку. Свет, спектрально диспергированный дифракционной решеткой, с помощью зеркал 3 и 4 фокусируется в плоскости выходной щели.

Подобно призме плоская решетка требует применения линз или зеркал, чтобы собирать и фокусировать падающий и выходящий свет. Функции дифракционной решетки и объективов можно совместить в одном элементе—решетке, нарезанной на вогнутом зеркале. При этом в оптической схеме прибора остается одна отражательная поверхность — сама решетка. Для вогнутой решетки так же, как и для плоской решетки, справедливо

соотношение (6.3.11). При этом входная и выходная щели решетки и получаемый спектр лежат на одной окружности, диаметр которой равен радиусу кривизны вогнутой решетки — так называемой окружности Роуланда. Для монохроматора с вогнутой решеткой линейная дисперсия постоянна для всех точек круга Роуланда. Известен также ряд схем для расположения вогнутой дифракционной решетки в монохроматорах. В большинстве таких установок решетка и обе щели находятся на круге Роу-

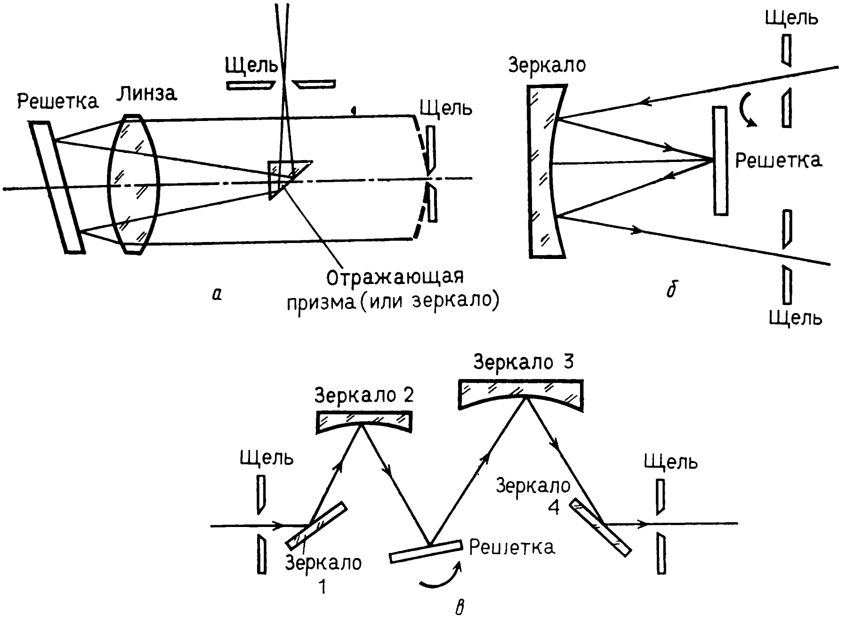


Рис. 114. Основные схемы дифракционных монохроматоров: Литтрова (а), Фасти—Эберта (б) и Черни—Турнера (в)

ланда. В частности, схема Пашена—Рунге использует весь круг Роуланда, на котором жестко укреплены входная щель и решетка. При этом весь спектр находится в фокусе (на кругу Роуланда). Недостатком является то, что в таких монохроматорах имеются движущиеся элементы и при сканировании меняется направление падающих и дифрагированных пучков. В автоколлимационной схеме Игля углы падения и дифракции могут изменяться в широких пределах. Входная щель неподвижна. При перестройке рабочей области спектра в этой схеме необходимо изменять положение решетки и выходной щели, чтобы сохранилось условие их нахождения на круге Роуланда. Наиболее широкое применение получили монохроматоры, собранные по схеме Сейя—Намиока (рис. 115). Входная и выходная щели в этой схеме расположены на круге Роуланда. Расстояния от решетки до входной и выходной щелей $d_1 = d_2 = r \cos\theta/2$ (r — радиус кри-

визны решетки) при повороте решетки изменяются незначительно. Это соответствует наименьшей расфокусировке спектра, которая выполняется при $d_1 = d_2 = r\cos(35°7'30'')$.

В последнее время освоен голографический способ изготовления вогнутых дифракционных решеток. Они обладают очень низким уровнем рассеянного света. Голографическим методом просто изготовлять решетки с изменением шага штрихов по определенному закону, что позволяет упростить конструкцию монохроматора. Примером может служить схема простого и компактного монохроматора с голографической решеткой, представленная на рис. 116. Голографическая решетка рассчитана так, что при

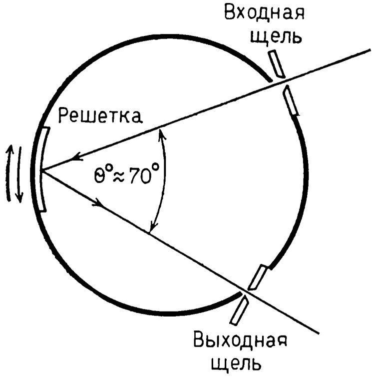


Рис. 115. Монохроматор Сейя—Намиока

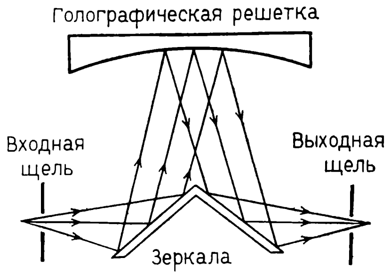


Рис. 116. Схема монохроматора с голографической решеткой

вращении вокруг оси, проходящей через ее середину, изображение входной щели с достаточной точностью фокусируется на выходной щели. Такой монохроматор обладает малым астигматизмом.

Самым существенным недостатком дифракционных решеток является перекрытие различных порядков при полихроматическом излучении. Он может быть преодолен путем использования светофильтров. Например, чтобы при наблюдении спектральной линии 600 нм исключить влияние второго порядка спектральной линии 300 нм, на пути падающего света должен быть поставлен светофильтр, обрезающий длины волн ниже 400 нм.

С целью уменьшения уровня рассеянного света используют схемы двойных монохроматоров. Двойной монохроматор представляет собой два простых монохроматора, соединенных таким образом, что монохроматический пучок, пропущенный первым прибором, проходит через второй, причем выходная щель первого монохроматора является входной щелью второго. Существует два типа двойных монохроматоров: со сложением и вычитанием дисперсий. Схема двойного призменного монохроматора со сло-

жением дисперсий представлена на рис. 117, а. На ней участок спектра, полученный с помощью первого монохроматора, поступает на второй, испытывая при этом дисперсию. В результате происходит их сложение. Перестройка такого монохроматора по длинам волн производится одновременным вращением обеих призм. В схеме с вычитанием дисперсии (рис. 117, б) вторая часть монохроматора не улучшает спектрального разложения, а, наоборот, собирает лучи, разложенные в спектр первой частью. Сканирование спектра в таком двойном монохроматоре осуществляется перемещением промежуточной щели вдоль спектра.

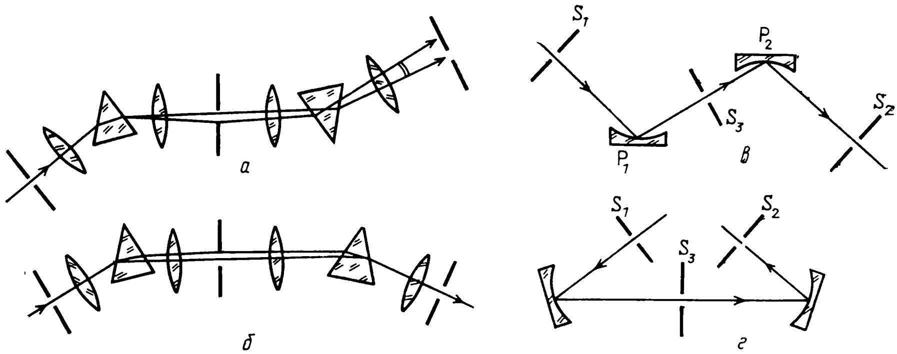


Рис. 117. Схемы двойных монохроматоров

Двойные монохроматоры могут быть созданы на базе дифракционных решеток. На рис. 117, в, г показаны двойные монохроматоры, собранные по схеме Сейя—Намиока [11]. На рис. 117, в представлена схема двойного монохроматора с вычитанием дисперсии. В ней входная S_1 и выходная S_2 щели удалены от соответствующих решеток P_1 и P_2 на одинаковое расстояние. Углы падения и дифракции на решетках равны, промежуточная щель S_3 находится посредине между ними. Все три щели неподвижны. Сканирование спектра осуществляется синхронным вращением решеток в разные стороны. Схема монохроматора с вычитанием дисперсии представлена и на рис. 117, г. Здесь сканирование спектра осуществляется вращением решеток в одну и ту же сторону.

При выборе спектрального прибора следует принимать во внимание его разрешающую силу и линейную дисперсию. В табл. 7 представлены параметры монохроматоров, выпускаемых отечественной промышленностью.

§ 6.4. Приемники излучения

Работа всякого приемника излучения основана на взаимодействии излучения с веществом (чувствительным элементом приемника). В зависимости от этого взаимодействия они делятся

Таблица 7

Основные параметры отечественных монохроматоров

Тип	Диспергирующий элемент	Рабочая область, мкм	Обратная линейная дисперсия, нм/мм для λ, мкм						
ДМР-4	двойной монохроматор, призмы Литтрова	0,21—2,5	0,3 3	0,4 8,7	0,5 17	0,6 33	0,8 50	1,5 200	2,5 50
МДР-4	плоские решетки	0,2—4,0	2400 штр./мм 1,3 нм/мм 1200 штр./мм 2,6 нм/мм 600 штр./мм 5,2 нм/мм						
МДР-6	двойной монохроматор на базе МДР-4, сложение и вычитание дисперсий								
МДР-12	плоские сменные решетки	0,2—4,0	1200 штр./мм 2,4 нм/мм 600 штр./мм 4,8 нм/мм 300 штр./мм 9,6 нм/мм						
МДР-23	плоские сменные решетки	0,2—2,0	1200 штр./мм 1,3 нм/мм 600 штр./мм 2,6 нм/мм						

на два класса — тепловые и фотоприемники. Чувствительный элемент тепловых приемников реагирует на количество энергии, потраченной на его нагревание излучением. В таких приемниках тепловая энергия преобразуется в электрическую.

Наибольшее распространение получили приемники излучения, работа которых основана на фотоэффекте, — фотодетекторы. Эти приборы являются наиболее чувствительными, так как реагируют на количество квантов излучения, поглощенных приемным элементом.

, В зависимости от вида фотоэффекта, который бывает внешним, внутренним (фоторезисторный) и фотогальваническим (вентильный), различают три вида фотодетекторов.

Внешний фотоэффект — явление, при котором свободные электроны покидают вещество под действием света. При поглощении кванта света таким веществом его энергия полностью передается одному из электронов. Если эта энергия достаточна для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, удерживающий электрон в металле, то он может выйти за пределы его поверхности. Приобретаемая электроном энергия $h\nu$ частично затрачивается на его освобождение из металла, а ее излишек остается в форме кинетической энергии электрона, которая определяется с помощью уравнения Эйнштейна (закон сохранения энергии в элементарном акте поглощения светового кванта ν):

$$h\nu = A_{\text{вых}} + \frac{mv^2}{2}. \qquad (6.4.1)$$

Здесь $A_{вых}$ — работа выхода, минимальная энергия, необходимая для освобождения электрона из металла, m и v — масса и скорость электрона. Очевидно, что при $h\nu < A_{вых}$ электрон не может выйти из металла, что указывает на существование частоты излучения $\nu_0 = A_{вых}/h$, при которой фотоэффект еще существует. При меньших значениях частот фотоэффекта не наблюдается. Длина волны $\lambda_0 = c/\nu_0$ получила название красной границы фотоэффекта.

К фотоприемникам, работа которых основана на внешнем фотоэффекте, относятся фотоэлементы и фотоумножители. Красная граница фотоэффекта ограничивает возможности применения фотоумножителей в ИК области спектра. Более широкой областью спектральной чувствительности характеризуются приемники, работа которых основана на применении внутреннего фотоэффекта в полупроводниковых фотосопротивлениях. Внутренний фотоэффект — фотоэлектрическое явление, при котором в полупроводнике происходит переход электронов из валентной зоны освещаемого вещества в зону проводимости. Увеличение же числа свободных носителей под действием света ведет к возрастанию электропроводимости, получившей название фотопроводимости.

В отличие от фоторезисторного фотогальванический эффект возникает в тончайшем запирающем слое полупроводникового фотопреобразователя (толщина слоя $\sim 10^{-6}$ см). Этот слой называется электронно-дырочным n—p-переходом. С одной стороны n—p-перехода находятся в избытке электроны проводимости (n-область), с другой — положительно заряженные дырки (p-область). При контакте областей происходит взаимная диффузия электронов из n- и p-область, дырок — в обратном направлении. Электрическое поле, образованное этими зарядами, в области n—p-перехода представляет собой потенциальный барьер, препятствующий дальнейшей самодиффузии дырок и электронов. При освещении области n—p-перехода за счет ионизации в ней появляются неосновные носители (электроны в p-области и дырки в n-области). Под действием потенциального барьера непрерывно возникающие дополнительные электроны проводимости будут уходить из p-области в n-область, а дырки, наоборот, из n-области в p-область, что приведет к появлению тока в цепи. Величина фото-ЭДС зависит от интенсивности и спектрального состава светового потока.

В связи с тем что интенсивность люминесценции, особенно в отдельных монохроматических участках ее спектра, мала, основными приемниками при люминесцентных измерениях являются фотоэлектронные умножители (ФЭУ), представляющие собой электровакуумные приборы, работа которых основана на использовании явления вторичной электронной эмиссии. На рис. 118 приведена принципиальная схема ФЭУ, который состоит из катода (1), эмиттирующего электроны (фотокатод), серии динодов (2, 2′, 2″), число которых варьируется от 8 до 14, и анода (3). Электроны, эмиттированные при освещении фотокатода,

ускоряются электрическим полем на пути к первому диноду. Падающие на динод электроны высоких энергий выбивают с его поверхности от двух до пяти вторичных электронов (каждый динод состоит из пластинки, покрытой веществом с малой работой выхода). Так как между последовательными динодами приложено определенное напряжение, то вторичные электроны ускоряются положительным потенциалом на пути ко второму диноду и т. д. Этот процесс может быть повторен до 13 раз, вторичные электроны с последнего из динодов собираются на аноде. Об-

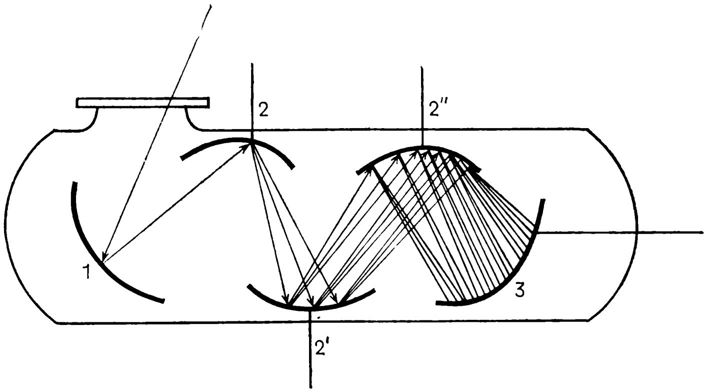


Рис. 118. Принципиальная схема ФЭУ

щий коэффициент усиления такой системы может достигать 10^6—10^8. Напряжение на диноды подается через делитель напряжения от высоковольтного стабилизированного источника питания.

ФЭУ в соответствии с расположением фотокатода можно разбить на две группы: с боковым и торцевым расположением. В современных ФЭУ используются в основном четыре типа динодных систем (рис. 119).

1. Круговые системы (рис. 119, а и б), которые в основном используются в ФЭУ с боковым расположением фотокатода (рис. 119, б). Основное их преимущество — компактность.

2. Коробчатая система (рис. 119, в), которая характеризуется отсутствием внутри рабочего пространства диэлектрических поверхностей (слюда), используемых в ФЭУ других типов для крепления эмиттеров. На этих диэлектрических поверхностях мог бы собираться нестационарный электрический заряд, влияющий на электронно-оптические свойства электронной системы и нарушающий стабильность работы фотоумножителя. Эмиттеры в таких ФЭУ имеют форму «коробки» (рис. 119, в) (1/4 цилиндра). Каждый электрод снабжен сеткой, экранирующей его рабочую поверхность от тормозящего влияния электрического поля предыдущего электрода.

3. Жалюзийные ФЭУ (сквозного действия) (рис. 119, г), которые имеют большую площадь динодов, что обеспечивает простоту конструкции, а также лучшую однородность и большой выходной ток. Эмиттеры таких ФЭУ построены так, что первичные электроны бомбардируют их с одной стороны, а вторичные электроны выходят с противоположной стороны, т. е. здесь не требуется никаких мер для направления электронов от одного эмиттера к другому (поэтому их называют ФЭУ сквозного действия). Эмиттер имеет вид либо густой сетки, покрытой эмиттирующим слоем, либо жалюзи. Однако в таких ФЭУ часть элек-

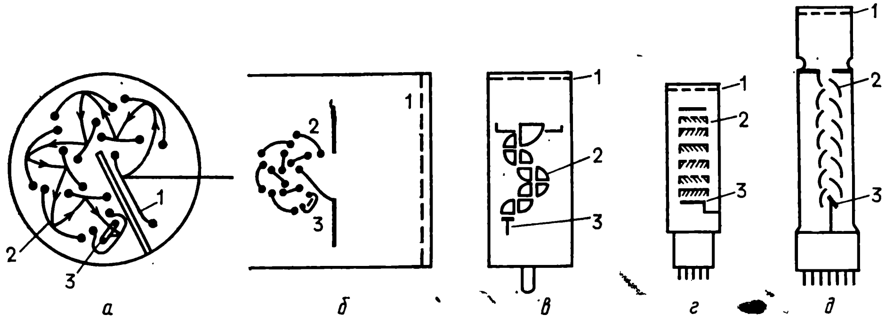


Рис. 119. Различные электростатические системы динодов ФЭУ

тронов проникает сквозь отверстия в жалюзи, не умножаясь на них, чем снижает усиление. Это же обстоятельство приводит к растягиванию во времени импульса от единичного фотоэлектрона.

4. Линейные фокусирующие системы (рис. 119, д) характеризуются высоким быстродействием. В таких системах эмиттер имеет вид ковша.

Одной из основных характеристик ФЭУ является спектральная чувствительность его фотокатода σ, которая определяется отношением фототока катода I к мощности падающего на него света w:

$$\sigma(\lambda) = I/w(\lambda). \qquad (6.4.2)$$

Другой величиной, характеризующей спектральную чувствительность фотокатода, является его спектральная квантовая эффективность $K(\lambda)$ (число электронов, испускаемых при поглощении одного кванта излучения). Спектральная квантовая эффективность катода определяется выражением

$$K(\lambda) \approx 1{,}24\sigma(\lambda)/\lambda. \qquad (6.4.3)$$

Так как чувствительность фотокатода зависит от длины волны падающего света, то при проведении люминесцентных измерений

необходимо предварительно провести тщательно градуировку установки.

Часто для характеристики фотокатода ФЭУ вводится его интегральная чувствительность, которая равна

$$\sigma = I/\Phi, \qquad (6.4.4)$$

где Φ — световой поток.

Если фотокатод обладает интегральной чувствительностью σ, а коэффициент усиления умножителя равен M, то величина

$$\sigma_{\Phi} = \sigma M \qquad (6.4.5)$$

называется интегральной чувствительностью фотоумножителя.

Если между фотокатодом и анодом умножителя приложено питающее напряжение V, то усиление умножителя M описывается выражением

$$M = A^n/(n+1)^{\alpha n}, \; V^{\alpha n}, \qquad (6.4.6)$$

где n — число динодных каскадов, A — константа, α — определяемая материалом и конструкцией динода постоянная, обычно равная 0,7—0,8. Поскольку обычно ФЭУ имеют 9—14 динодных

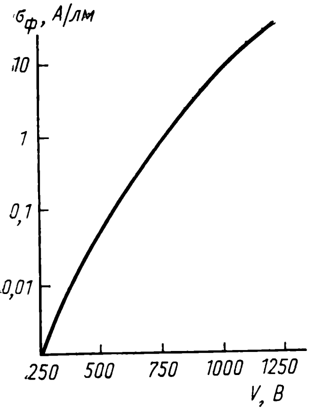


Рис. 120. Типичная зависимость интегральной чувствительности ФЭУ от величины приложенного к нему напряжения

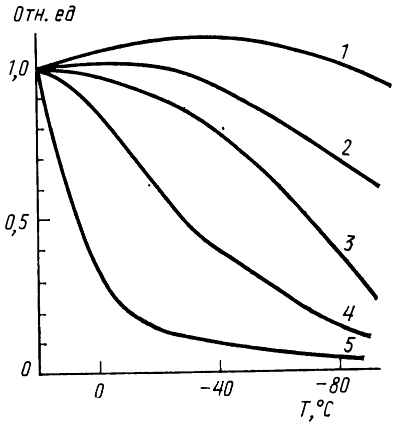


Рис. 121. Влияние температуры на спектральную чувствительность и шумы ФЭУ-79: 1—546 нм; 2—675 нм; 3—800 нм; 4—850 нм; 5 — темновой ток

каскадов, изменение анодной чувствительности пропорционально 9—14-й степени изменения приложенного напряжения. На рис. 120 представлена типовая зависимость интегральной чувствительности ФЭУ от величины приложенного к нему напряжения.

При измерении люминесценции слабой интенсивности очень существенным является значение порога чувствительности ФЭУ $F_п$. Она определяет способность фотоприемника обнаруживать слабые сигналы. Величина ее ограничивается шумами. Естественной мерой, которая характеризует способность фотоприемника выделять слабые сигналы, является минимальный уровень мощности оптического сигнала на входе ФЭУ, при котором мощность электрического фотосигнала на его выходе равна мощности шума во всей полосе пропускания по частотам модуляции. Эта мера называется минимально обнаруживаемым сигналом.

Пороговая чувствительность $F_п$ — это эффективное значение потока синусоидально-модулированного излучения, регистрируемого ФЭУ, при котором эффективное напряжение фотосигнала равно напряжению шума во всей полосе пропускания. Иными словами, пороговая чувствительность ФЭУ есть величина мощности оптического сигнала на входе, при котором отношение сигнал/шум на его выходе равно единице. Величина, обратная пороговой чувствительности, называется обнаружительной способностью ФЭУ.

При очень низких интенсивностях света люминесценции входное излучение ФЭУ состоит из отдельных фотонов. Тогда если падающий свет импульсный, то импульсы анодного тока ФЭУ должны быть такой же формы, что и входные световые импульсы. Поэтому важной характеристикой ФЭУ является его временное разрешение, которое в основном определяется двумя составляющими: разбросом времени пролета электронов от фотокатода до первого динода и временными разбросами в динодной системе. Для оценки временного разрешения ФЭУ вводятся два параметра: 1) время пролета электрона, характеризуемое временем между приходом на входное окошко фотоумножителя короткого светового импульса и моментом достижения его максимального значения на аноде; 2) время нарастания импульса анодного тока, характеризуемое временем, в течение которого анодный ток нарастает от 0,1 до 0,9 своего максимального значения.

На все параметры ФЭУ существенное влияние оказывает уровень его темнового тока. Причинами, вызывающими появление темнового тока, являются термоэлектронная эмиссия фотокатода и динодов, ток утечки, автоэлектронная эмиссия и ионная обратная связь. Основной вклад в силу темнового тока ФЭУ вносит термоэлектронная эмиссия, которая может быть уменьшена путем охлаждения катода и динодов. Однако надо учитывать тот факт, что охлаждение фотоприемника оказывает влияние не только на шумы (темновой ток), но и на его спектральную чувствительность. На рис. 121 представлены зависимости чувствительности в различных областях спектра и шумов ФЭУ-79 от температуры. Из него видно, что охлаждение фотоприемника приводит к быстрому понижению уровня его темновых шумов — при понижении температуры до —20°С темновой ток снижается

на порядок. Чувствительность фотокатода в области длин волн меньше 600 нм значительно изменяется. В области длин волн более 600 нм чувствительность ФЭУ заметно падает, что необходимо учитывать при проведении люминесцентных измерений. Таким образом, как видно из рис. 121, должны существовать определенные ограничения на предельную температуру, которые связаны с потерей чувствительности ФЭУ в красной области спектра. Для большинства фотоумножителей оптимальной температурой является область —20 ÷ —40°С, когда чувствительность ФЭУ падает незначительно, а его темновой ток уменьшается на 1—2 порядка. Для охлаждения ФЭУ до такой температуры отечественной промышленностью выпускаются серийные термохолодильники, основанные на эффекте Пельтье — поглощении тепла при прохождении электрического тока через слой двух различных проводников.

Параметры некоторых ФЭУ, выпускаемых отечественной промышленностью, которые используются в люминесцентных измерениях, представлены в табл. 8.

Таблица 8

Параметры отечественных ФЭУ, используемых в люминесцентных измерениях

Тип ФЭУ	Область спектральной чувствительности, нм	Анодная чувствительность, А/лм	Темновой ток, А	Наибольшее напряжение катод-анод, В	Порог чувствительности, лм/Гц^2
ФЭУ-17А	300—600	10	$3\cdot10^{-7}$	1050	$2,25\cdot10^{-12}$
ФЭУ-36	340—440	100	$2\cdot10^{-5}$	2900	—
ФЭУ-39А	380—420	10	$3\cdot10^{-9}$	1800	—
ФЭУ-51	350—700	10	$3\cdot10^{-7}$	2300	$2,25\cdot10^{-12}$
ФЭУ-62	400—800	10	$6\cdot10^{-7}$	1600	$1,12\cdot10^{-10}$
ФЭУ-64	380—420	100	$5\cdot10^{-8}$	1500	$5\cdot10^{-13}$
ФЭУ-71	420—460	100	10^{-8}	1300	$0,83\cdot10^{-12}$
ФЭУ-79	360—830	100	$4\cdot10^{-8}$	2400	$4\cdot10^{-3}$
ФЭУ-83	650—850	10	$9\cdot10^{-8}$	2100	—
ФЭУ-84-2	420—550	100	$5\cdot10^{-8}$	1900	—
ФЭУ-85	340—440	10	$1\cdot10^{-8}$	1300	—
ФЭУ-86	380—490	100	$1\cdot10^{-8}$	1600	$1,8\cdot10^{-12}$
ФЭУ-87	360—830	1000	$1\cdot10^{-6}$	2500	—
ФЭУ-117	300—730	30	$5\cdot10^{-8}$	2400	—
ФЭУ-136	300—730	1000	$1,5\cdot10^{-8}$	1995	—

Чувствительность фотоумножителя сильно зависит от величины приложенного напряжения. При изменении общего напряжения U_0 на ΔU_0 напряжение на отдельном каскаде изменяется на $\Delta u = \Delta U_0/n$ (n — число каскадов). Связь между изменением каскадного напряжения $\Delta u/u$ и изменением усиления ФЭУ $\Delta M/M$ приближенно описывается выражением

$$\frac{\Delta M}{M} \approx n\frac{\Delta u}{u}. \qquad (6.4.7)$$

Так, в случае десятикаскадного фотоумножителя изменение кас-

кадного напряжения на 1% вызовет изменение усиления ФЭУ на 10%. При люминесцентных измерениях необходимо, чтобы постоянство усиления ФЭУ поддерживалось с точностью ~0,1%. Для выполнения этого условия необходимо напряжение, питающее фотоумножитель, сохранять постоянным с точностью ~0,01%. Поэтому для питания ФЭУ используют высокостабильные высоковольтные блоки питания. Напряжение на каждый динодный каскад ФЭУ подается с помощью делителя, составленного из последовательно включенных резисторов. Для обеспечения постоянства каскадного напряжения резисторы должны быть высокостабильными и иметь малый температурный коэффициент сопротивления. Для стабилизации межкаскадного напряжения применяют и цепочку стабилитронов. При использовании ФЭУ для регистрации коротких световых импульсов выходной сигнал представляет собой импульс напряжения с амплитудой в несколько десятков вольт. При этом потенциал последних каскадов фотоумножителя испытывает резкие скачкообразные изменения. Для устранения этого эффекта ряд секций делителя шунтируется конденсаторами.

Существует несколько методов регистрации выходного сигнала ФЭУ. При люминесцентных измерениях используются следующие [3; 11]: метод измерения постоянного и переменного тока, измерение полного шума, синхронное детектирование и метод счета фотонов. Долгое время наиболее распространенным из них был метод измерения постоянного тока. При таком методе измеряется не мгновенное значение выходного тока фотоприемника, а проинтегрированное за период, равный постоянной времени цепи (на выходе ФЭУ ставится RC-цепь). Усилитель постоянного тока усиливает не только регистрируемый сигнал, но и тепловой ток ФЭУ. Отношение сигнал/шум ρ для этого метода в условиях большого (б. с.) и малого (м. с.) сигналов может быть определено из выражений

$$\rho_{\text{б.с}} = \sqrt{2RCN_{\text{с}}/(1+\bar{K}^{-1})}; \tag{6.4.8}$$

$$\rho_{\text{м.с}} = \sqrt{RC/2N_{\text{ш}}(1+\bar{K}^{-1})}, \tag{6.4.9}$$

где $N_{\text{с}}$ и $N_{\text{ш}}$ — среднее число импульсов на выходе ФЭУ в единицу времени сигнала и шума соответственно, R — сопротивление нагрузки, $\bar{K}$ — среднее число вторичных электронов на один первичный (коэффициент вторичной эмиссии).

Следующий метод измерения выходного сигнала ФЭУ — измерение полного шума. Выходной ток фотоумножителя всегда подвержен статистическим флуктуациям, причиной которых является случайный характер фотоэмиссии катода и процесса умножения в динодной системе. В связи с этим выходной сигнал ФЭУ будет состоять из двух компонент: 1) постоянного тока, который представляет собственно сигнал; 2) переменной компоненты с постоянной амплитудой с полосой от нуля до предельной

частоты (которая определяется свойствами самого приемника). При очень слабых световых сигналах интенсивность, а следовательно, и мощность переменной составляющей больше, чем постоянной. Так как мощность переменной составляющей (шума) пропорциональна падающему излучению, то при малых засветках выгодно измерять переменную составляющую сигнала. Такой метод и получил название измерения полного шума. Структурная схема регистрации методом полного шума показана на рис. 122 [11]. Выходной ток при прохождении резистора R вызывает падение напряжения на нем Δu, которое усиливается усилителями (1) и подается на переумножитель (2). Сигнал с переумножителя, пропорциональный $(\Delta u)^2$, поступает на RC-фильтр (3), выделяющий постоянное напряжение, которое и регистрируется. Отношение сигнал/шум при этом методе регистрации определяется выражением

$$\rho_{\text{п.ш}} = 2N_c/(1+2N_cRC)f, \qquad (6.4.10)$$

где f — полоса пропускания фильтра.

При работе с усилителями переменного тока обычно осуществляется модуляция измеряемого светового потока. Выходной ток ФЭУ при этом также является промодулированным и усиливается усилителем переменного тока. При этом снижаются регистрируемые шумы ФЭУ. Для того чтобы еще больше понизить интенсивность регистрируемых шумов ФЭУ, сужают частотную характеристику усилителя, используя метод синхронного детектирования. Суть этого метода рассмотрим на примере флуориметра, схема которого представлена на рис. 123. Свет от источника возбуждения 1 модулируется модулятором 2. При этом устройством 3 вырабатываются синхроимпульсы для синхронного усилителя 8. С помощью монохроматора 4 выделяется необходи-

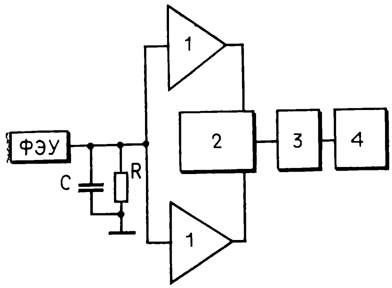


Рис. 122. Структурная схема регистрации света методом полного шума

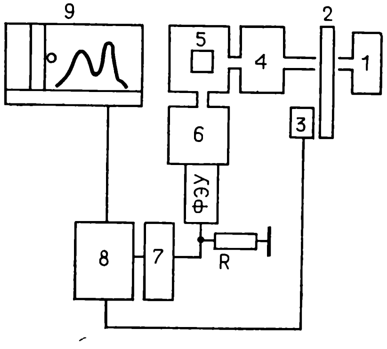


Рис. 123. Схема флуориметра с синхронным детектированием флуоресценции

мая для возбуждения образца 5 длина волны. Свет люминесценции от образца через монохроматор 6 поступает на фотоумножитель. Сигнал ФЭУ через предварительный усилитель 1 поступает на синхронный узкополосный усилитель, работающий на интегрирующую *RC*-цепочку, выделяющий постоянную составляющую сигнала. При этом пропускается некоторая полоса частот вблизи частоты модуляции (синхронизация осуществляется устройством 3). В результате происходит узкополосная фильтрация модулированного сигнала. Полученный таким образом сигнал выводится на самописец. Преимущество этого метода состоит в том, что флуктуации статистического характера учитываются лишь в узкой полосе частот, однако при этом происходит потеря половины измеряемого сигнала.

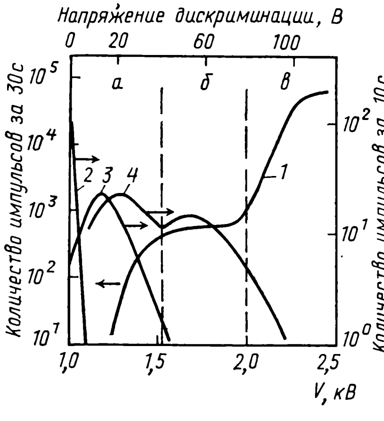


Рис. 124. Счетная характеристика ФЭУ-1А (1); амплитудное распределение импульсов для участков счетной характеристики: а (2), б (3), 4 (в)

В последние годы широкое применение в люминесцентных измерениях получил метод счета фотонов [12]. В режиме счета фотонов регистрируют и считают отдельные импульсы с анода ФЭУ, обусловленные каждым фотоном. В этом режиме система регистрации работает вблизи теоретического предела чувствительности. При работе ФЭУ в режиме счета фотонов необходимо, чтобы на его выходе регистрировались все электроны, которые были получены в системе умножения от одиночного электрона с фотокатода. Для того чтобы реализовать это условие, необходимо выбрать режим работы ФЭУ и в первую очередь напряжение его питания *U*. Выбор *U* проводится из счетной характеристики зависимости числа импульсов на выходе ФЭУ от напряжения питания (при фиксированном пороге дискриминации (ограничение по амплитуде импульсов) и коэффициенте усиления). На рис. 124 (кривая 1) представлена счетная характеристика ФЭУ-1А [11]. Из него видно, что счетную характеристику ФЭУ можно разбить на три области. Первый участок (а) характеризуется быстрым ростом числа импульсов с увеличением напряжения, что объясняется слабым усилением системы, которое недостаточно для создания импульсов от каждого электрона, поступившего на первый динод. Вторая область (б) — плато счетной характеристики — соответствует регистрации каждого электрона, умноженного динодной системой. Третий участок (в) характеризуется наличием газоразрядных явлений. На этом же рисунке представлены амплитудные распределения (характеризующие число импульсов с определенной амплитудой в вольтах).

На рис. 124 это кривые 2, 3, 4. Для плато счетной характеристики амплитудное распределение импульсов представляет собой распределение Пуассона (кривая 3). Из всего сказанного следует, что для работы в режиме счета фотонов необходимо, чтобы напряжение питания ФЭУ соответствовало плато его счетной характеристики. На рис. 125 представлена блок-схема системы

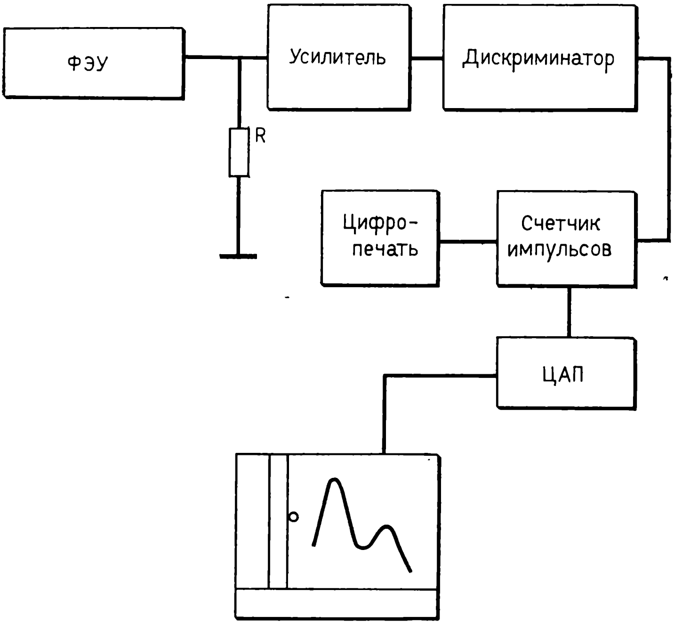


Рис. 125. Блок-схема системы счета фотонов

счета фотонов. С помощью предусилителя импульсы тока на аноде ФЭУ преобразуются в импульсы напряжения. Дискриминатор пропускает импульсы определенной амплитуды, которые регистрируются счетчиком импульсов за определенные промежутки времени. Вывод информации производится как в цифровой форме (что удобно при применении ЭВМ для расчетов), так и в аналоговой, на самописец (преобразование производится с помощью цифро-аналогового преобразователя (ЦАП)). Порог дискриминации устанавливается путем использования амплитудного распределения (АРИ) для конкретного ФЭУ при питании его напряжением, соответствующим плато счетной характеристики (одноэлектронный режим). На рис. 126 представлено типичное амплитудное распределение выходных импульсов ФЭУ, работающего в одноэлектронном режиме (кривая 1). На этом же рисунке представлено распределение шумового сигнала (кривая 2), причем верхний порог дискриминатора H_2 выбран таким обра-

зом, чтобы исключить прохождение шумовых импульсов с амплитудой, большей амплитуды сигнальных импульсов. Выбор нижнего порога дискриминатора H_1 обеспечивает устранение темновых импульсов (H_1 лежит обычно в переходной области от экспоненциальной ветви к одноэлектронному пику).

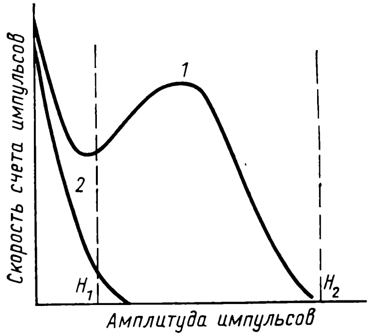


Рис. 126. Амплитудное распределение выходных (1) и шумовых (2) импульсов ФЭУ, работающего в одноэлектронном режиме

Метод счета фотонов используется для регистрации слабых сигналов. Если уровни сигналов велики, регистрация этим методом становится неудобной, так как при скорости счета большей, чем 100 000 фотонов в секунду, нарушается его линейность. Другой недостаток метода — невозможность регулирования коэффициента усиления ФЭУ путем изменения приложенного напряжения. Однако его предельная чувствительность, которая на порядок превышает чувствительность других методов, а также получение информации об измеряемых световых потоках непосредственно в цифровом виде (что сильно упрощает последующую обработку сигналов фотоприемника с помощью ЭВМ) обеспечивают широкую распространенность метода счета одиночных фотонов при измерениях люминесценции.

§ 6.5. Оптическая многоканальная регистрация спектров люминесценции

Для спектрально-люминесцентных измерений необходимо обеспечить высокую чувствительность к слабому свету люминесценции. Обычно в стандартных флуориметрах эта цель достигается использованием чувствительного фотоприемника (ФЭУ) в комбинации с системой регистрации (например, метода счета фотонов) и монохроматора, выделяющего спектральный диапазон. Такая регистрация свечения люминесценции называется одноканальной. Для получения информации во всем исследуемом диапазоне спектра с заданным отношением сигнал/шум требуется много времени. Чтобы устранить этот недостаток, были сконструированы многоканальные системы ее регистрации. В качестве спектрального прибора в таких системах обычно используются спектрографы с вогнутыми голографическими решетками (§ 6.3), в качестве приемников излучения — многоканальные детекторы. Последние представляют собой устройства, позволяющие одновременно наблюдать все диспергированное спектрографом излучение. Многоканальные приемники, получившие наибольшее применение в измерениях люминесценции, можно раз-

делить на два класса: 1) электронные сканирующие устройства; 2) преобразователи изображения с генерацией сигнала. В последнем выделяются две группы приемников в зависимости от метода считывания накопленного потенциального рельефа на мишени. Первая группа — это телевизионные трубки, в которых потенциал мишени считывается электронным лучом. И вторая группа — это приемники, в которых преобразователем свет—заряд являются фотодиоды, а системой съема информации — регистры сдвига на приборах с зарядовой связью (ПЗС). Так как для всех многоканальных приемников используются усилители изображения, рассмотрим сначала принцип действия некоторых из них.

Усилители на микроканальных пластинах (МКП). Основными узлами такого усилителя являются фотокатод, микроканальные пластины и люминесцентный экран. Фотокатод под действием фотонов испускает первичные электроны, которые усиливаются микроканальным усилителем. Микроканальный усилитель представляет собой матрицу, состоящую из миллионов стеклянных капилляров (каналов), сплавленных в виде диска, обычно толщиной ~ 1 мм. Эти каналы представляют собой полые трубки диаметром 10—40 мкм (рис. 127, а), внутренняя поверхность

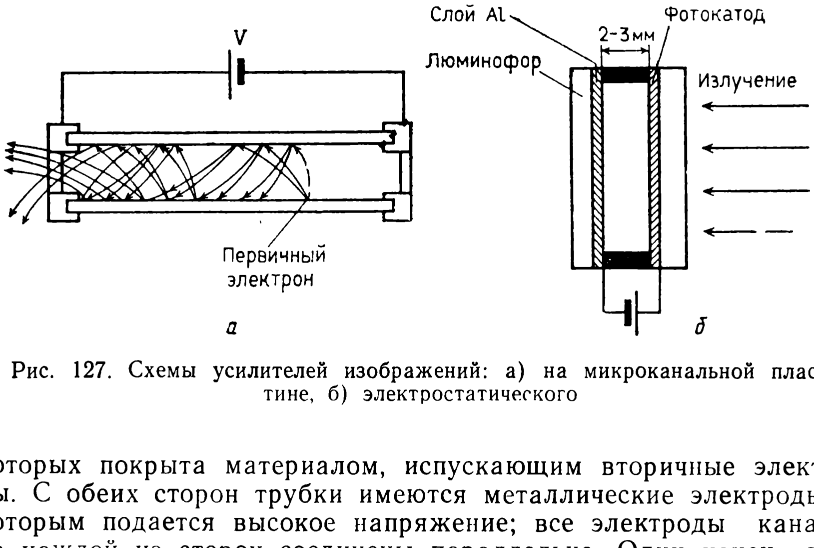


Рис. 127. Схемы усилителей изображений: а) на микроканальной пластине, б) электростатического

которых покрыта материалом, испускающим вторичные электроны. С обеих сторон трубки имеются металлические электроды, к которым подается высокое напряжение; все электроды каналов на каждой из сторон соединены параллельно. Один конец этих трубок обращен к фотокатоду и находится вблизи от него, в связи с чем первичные электроны при ускорении, попадая в канал, сохраняют картину изображения. Так как вдоль каждого канала имеется градиент напряжения, электроны ускоряются, соударяясь со стенкой канала. При этом они вызывают вторичные электроны. В свою очередь, эти электроны ударяются о про-

тивоположную стенку канала, вызывая вторичные электроны, и т. д. В конце концов в каждой такой трубке образуется электронная лавина. При попадании на экран после выхода из каналов эти электроны вызывают катодолюминесценцию, в результате чего появляется большое количество фотонов, обычно в зеленой области спектра. Коэффициент усиления МКП составляет $\sim 10^4$. При необходимости получения большего усиления используют систему из двух МКП, а в плоскости их контакта создаются ионные ловушки.

Электростатические усилители представляют собой устройства, которые могут преобразовывать входной поток фотонов в усиленный поток фотонов. При этом возможно также изменение спектрального состава излучения, например преобразование УФ в ИК излучение и ИК излучения в видимый свет. Это устройство состоит из фотокатода (рис. 127, б), из которого под действием падающего света вылетают электроны. Усиление света в таком устройстве осуществляется за счет ускорения этих электронов. При ударе высокоэнергетических электронов о люминесцирующий экран происходит 10—15-кратное усиление по свету. Ускорение электронов осуществляется за счет электростатических линз, создаваемых напряжением между катодом и экраном. При использовании оптико-волоконных шайб можно расположить друг за другом несколько усилителей и получить большое усиление (до 10^6).

Электронно-оптические преобразователи (ЭОП) — приборы, в которых происходят преобразования светового сигнала в электрический, а затем электрического в световой. Изображение объекта фокусируется на фотокатод (рис. 128). Падающий свет выбивает из фотокатода электроны, которые, пройдя через ускоряющее поле, созданное фокусирующей сеткой, попадают в отклоняющее поле. Отклоняющие пластинки служат для развертки изображения на экране ЭОП. Электроны изображения попадают на экран, покрытый люминофором, и преобразуются в оптическое изображение. Часто перед экраном помещают микроканальную пластинку, в которой осуществляется умножение (усиление) электронного потока. ЭОП может работать в статическом и динамическом режимах. В обоих случаях распределение интенсивности на входной щели (спектральное распределение после спектрального прибора) отображается на экране ЭОПа в горизонтальном направлении. В динамическом режиме на вертикальные отклоняющие пластины подается пилообразное высоковольтное напряжение, его развертка синхронизована со световым импульсом (генератор запускается раньше прихода импульса на 10—20 нс). Изображение на экране ЭОПа в этом случае получается в виде вертикальных полос. Временная шкала направлена сверху вниз.

Быстродействующие электронные сканирующие устройства (диссекторы). Диссектор представляет собой фотоумножитель, в котором с помощью катушек магнитной отклоняющей системы

производится отбор электронов, вылетевших из определенной точки фотокатода. Магнитная отклоняющая система расположена между фотокатодом и точечной диаграммой. Выходной сигнал обеспечивает поточечное считывание интенсивности изображения фотокатода. Достоинствами диссектора являются высокая чувствительность (так как он является разновидностью ФЭУ с возможностью применения метода счета одиночных фотонов), высокая скорость сканирования, возможность менять область сканирования.

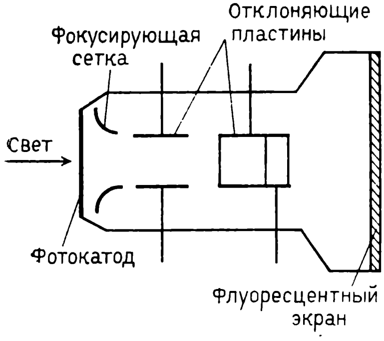


Рис. 128. Схема электронно-оптического преобразователя

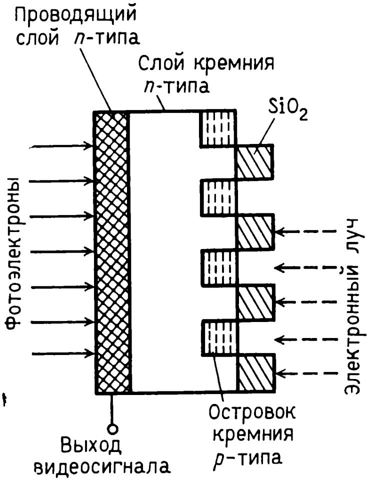


Рис. 129. Схема преобразователя изображения с генерацией сигнала

Преобразователи изображения с генерацией сигнала. К первой группе относятся телевизионные трубки, в которых сигнал с мишени считывается электронным лучом. Схематически устройство такого преобразователя представлено на рис. 129. В нем оптическое изображение сначала преобразуется в распределение потенциала на мишени, одновременно с этим происходит запоминание потенциала. Считывание производится с помощью быстрого сканирования по мишени электронным пучком, который одновременно восстанавливает однородный потенциал мишени.

Преобразователи изображения можно разделить на две группы.

1. Видиконы. В них отсутствует блок усиления изображения. На одном конце трубки расположена электронная пушка. Фокусировка электронного пучка и его сканирование осуществляется магнитным полем. Мишень состоит из подложки кремния *n*-типа, на которой нанесены островки из кремния *p*-типа (рис. 130). Таким образом, получается большое количество мелких фотокатодов. Участки между островками кремния *p*-типа покрыты дву-

окисью кремния (SiO_2), которые изолируют *n*-слой от считывающего электронного луча. Фотоны, поглощенные в кремнии *n*-типа, создают электронно-дырочные пары. Образующиеся при этом дырки диффундируют в ближайшие островки кремния *p*-типа и разряжают конденсаторы на облученных участках (благодаря изолирующим свойствам обедненного слоя фотодиоды работают как запоминающие конденсаторы). В результате эти островки оказываются заряженными до более высокого положительного потенциала рельефа. При сканировании электронного луча те участки мишени, где наблюдается увеличение потенциала, выдают сигнал, пропорциональный этому потенциалу.

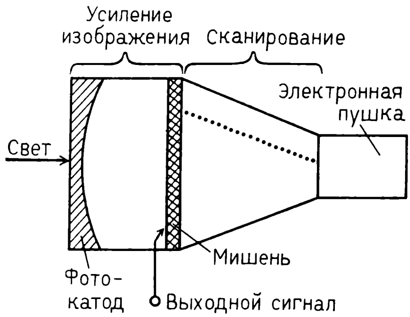


Рис. 130. Схема видикона

2. *Суперкремникон* имеет большую, чем у видикона, чувствительность. Он отличается от видикона дополнительным фотокатодным каскадом перед мишенью. Фотоэлектроны, инжектируемые с фотокатода под действием света, ускоряются в электрическом поле в направлении мишени. За счет этого каскада полное усиление суперкремникона (количество дырок на один фотон) достигает величины 180—200. В последнее время суперкремниконы дополняют однокаскадным электростатическим усилителем. Выходная волоконно-оптическая планшайба усилителя изображения стыковывается выходной волоконно-оптической планшайбой суперкремникона через иммерсионный слой. Потери интенсивности при таком соединении составляют ~30%. С таким усилителем суперкремникон уверенно регистрирует один фотоэлектрон (отношение сигнал/шум ~ 5).

Трубки типа секон. Секон, как и суперкремнион, имеет фотокатодный каскад усиления. Мишень его состоит из пленки Al_2O_3 толщиной 500 Å, за которой следует алюминиевый слой толщиной также 500 Å, выполняющий роль сигнального электрода. На этот электрод нанесен пористый слой KCl. Фотоэлектроны, испускаемые фотокатодом, проникая через слой Al_2O_3 и слой алюминия, генерируют в KCl вторичные электроны, которые под действием электрического поля перемещаются к электроду. Иными словами, на стороне слоя KCl, противоположной к сигнальному электроду, образуется положительный потенциальный рельеф, который соответствует изображению на входе секона. Сканирующий электронный луч возвращает слою KCl потенциал катода электронной пушки в процессе оседания электронов в положительно заряженных областях. Это изменение емкостным образом передается на сигнальную пластину, в результате чего возникает видеосигнал.

Приемники на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС приемники). Структура ПЗС представляет собой регулярную последовательность электронных МДП (металл—диэлектрик—полупроводник) — конденсаторов, выполненных на общей полупроводниковой подложке в едином технологическом цикле. МДП конденсатор состоит из металлической пленки, нанесенной на окисную поверхность *p*- или *n*-кремния. Если к металлическому электроду в некоторый момент времени приложить напряжение,

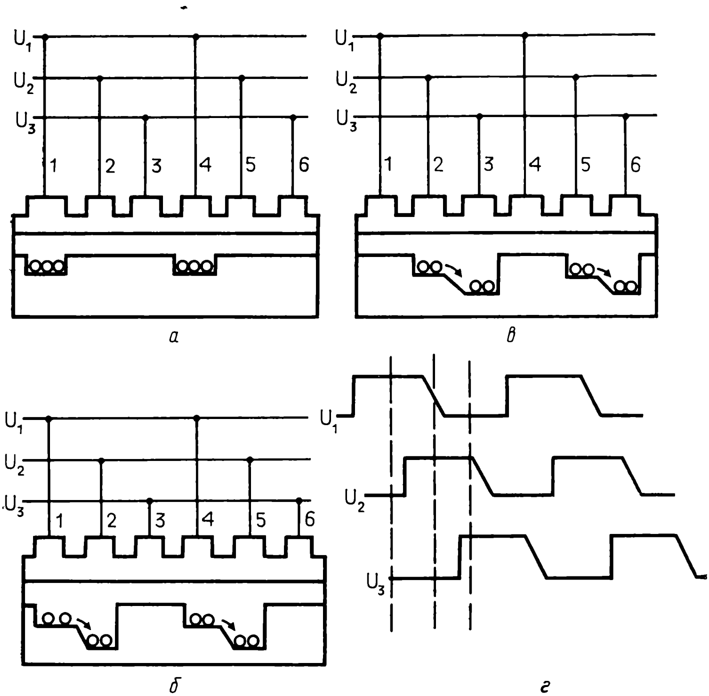


Рис. 131. Схема переноса заряда в ПЗС линейке с трехтактным управлением

знак которого совпадает с типом проводимости подложки (минус при подложке *n*-типа и плюс при подложке *p*-типа), то основные носители заряда (дырки), возникающие в кремнии в результате фотоэффекта, покидают прилегающий к границе с окислом слой полупроводника, образуя под ним обедненную основными носителями область, называемую потенциальной ямой, в которую затем стекаются неосновные носители (электроны). Если управлять образованием потенциальных ям в последовательности рядом расположенных МДП конденсаторов, то можно осуществить перенос заряда вдоль поверхности структуры. Рассмотрим перенос заряда в такой структуре [13]. На рис. 131 представлено

шесть ячеек линейки ПЗС. Перенос заряда в этой системе осуществляется при трехтактовом питании электродов. В режиме хранения заряда (рис. 131, а) на электроды МДП конденсатора 1 и 4 подведем небольшой потенциал U_1. При подаче на электроды 2 и 5 более высокого потенциала U_2 заряды начинают перетекать в более глубокие потенциальные ямы под этими электродами (рис. 131, б). Чтобы управлять процессом переноса заряда в ПЗС структурах, необходимо создавать новую потенциальную яму еще в тот момент, когда существует старая. Для этого тактовые импульсы должны перекрываться (рис. 131, г). При подаче на электроды 3 и 6 (рис. 131, в) более высокого потенциала U_3 заряды перетекают в более высокие потенциальные ямы. Затем цикл повторяется. Таким образом, заряды поочередно доходят до края системы, где происходит их вывод. Максимальный заряд, который может передаваться вдоль ПЗС структуры, зависит как от амплитуды, так и от формы тактовых импульсов. Так, например, при управлении трехфазной ПЗС структурой синусоидальными тактовыми импульсами передаваемый заряд на 25% меньше, чем при управлении прямоугольными импульсами. В рассмотренном примере накопление фотогенерированного заряда происходит в самом канале передачи заряда. Более качественная передача заряда может быть достигнута при разделении секции накопления и канала переноса заряда на основе ПЗС регистра сдвига. В этом случае при экспонировании в светочувствительных элементах фотоприемника накапливается образуемый падающими фотонами заряд, затем при подаче управляющего потенциала на затвор переноса информационные заряды с каждого фоточувствительного МДП конденсатора перетекают под соответствующие затворы регистра сдвига. После этого затвор запирается, и снова идет накопление заряда в светочувствительных элементах, а информация из считывающего регистра тем временем выводится через выходное устройство. ПЗС приемники имеют ряд преимуществ перед видиконом. Это более высокая чувствительность, лучшая воспроизводимость результатов и отсутствие геометрических искажений. Пороговую чувствительность ПЗС приемников можно повысить, применяя охлаждение. Так, при их охлаждении до —50°С уровень шумов снижается до 16 электронов.

Объем и скорость поступления данных, получаемых с использованием многоканальных приемников, весьма значительны, что делает желательным их сопряжение с ЭВМ. При этом ЭВМ будет не только собирать данные и их обрабатывать, но и управлять самим процессом считывания (задавать частоту сканирования, число сканируемых каналов и положение каналов, подлежащих сканированию). Схема типичных связей ЭВМ, используемых для управления многоканальным приемником, представлена на рис. 132 [14]. Управляющее напряжение формируется устройством управления фотоэлектрического преобразователя. Для управления процессом считывания и накопления сигнала оно

имеет программный доступ к ЭВМ. Оптический сигнал, преобразованный детектором в электрический, усиливается и поступает на аналогоцифровой преобразователь (АЦП). После него этот сигнал в цифровой форме поступает на ЭВМ. Схема ввода—вывода цифрового сигнала обеспечивает не только ввод цифрово-

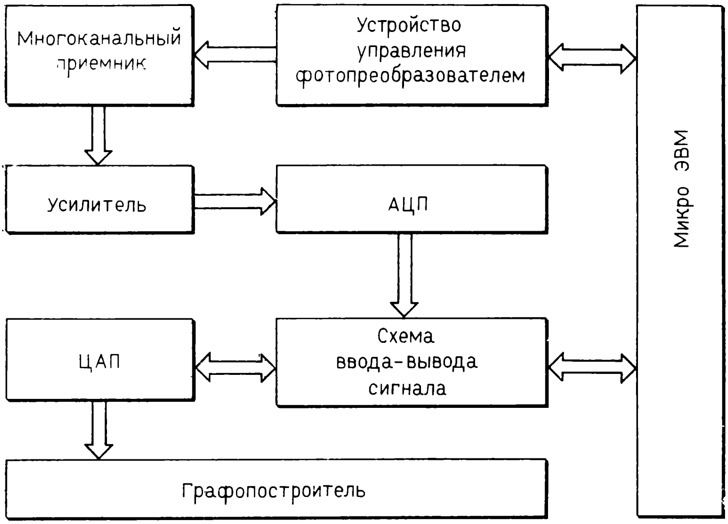


Рис. 132. Типичная схема управления многоканальным приемником света с помощью ЭВМ

го кода с многоканального детектора в ЭВМ, но и вывод обработанной информации на графопостроитель. Использование многоканальных приемников в сочетании с электронно-вычислительной техникой повышает производительность и оперативность оптических исследований. Поэтому эти системы все чаще используются в люминесцентных измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин А. А. и др. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во МГУ, 1962.
2. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1986.
3. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978.
4. Матвеев А. Н. Оптика. М.: Высшая школа, 1985.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Ч. 2. М.: Мир, 1985.
6. Карлов Н. В. Лекции по квантовой электронике. М., 1983.
7. Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. М.: Мир, 1981.
8. Борисевич Н. А., Верещагин В. Г., Валидов М. А. Инфракрасные фильтры. Минск: Наука и техника, 1971.

9. Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Л.: Машиностроение, 1967.
10. Пейсахсон И. В., Черняк Н. Ю.//ОМП. 1982. Вып. 4. С. 48.
11. Ветохин С. С., Гулаков И. Р., Перцев А. Н., Резников И. В. Одноэлектронные фотоприемники//М.: Атомиздат, 1979.
12. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
13. Аксененко М. Д., Бараночников М. Л., Смолин О. В. Микроэлектронные фотоприемные устройства. М.: Энергоатомиздат, 1984.
14. Арутюнов В. А., Горбачев С. Ф., Демин А. П., Нагулин Ю. С.// //ОМП. 1986. Вып. 1. С. 34.

ГЛАВА 7

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

§ 7.1. Калибровка и коррекция люминесцентных измерений

Перед началом измерений спектров люминесценции и возбуждения необходимо произвести калибровку монохроматоров спектрофлуориметрической установки по длинам волн, т. е. отождествить деления шкалы прибора, которые характеризуют положение диспергирующего элемента, с соответствующим регистрируемым участком спектра. Для этой цели используют источники линейчатого спектра, чаще всего — ртутные и гелий-аргоновые лампы, спектры которых записывают на калибруемом приборе. С помощью таблиц спектр расшифровывают и устанавливают зависимость между длинами волн отдельных наиболее интенсивных линий (пиков на диаграммной бумаге самописца) и делениями шкалы прибора. Различие между наблюдаемой на шкале прибора и истинной длиной волны представляет собой коэффициент коррекции, который и используют для перевода показаний шкалы в длины волн (обычно строится дисперсионная кривая спектрального участка) [1]. Для устранения холостого хода шкалы сканирование по длинам волн необходимо производить только в одну сторону. Калибровку проводят как для монохроматора возбуждающего света, так и для регистрирующего монохроматора спектрофлуориметра.

Следует иметь в виду, что источником спектральных погрешностей могут быть и самописцы, поэтому дисперсионную кривую спектрофлуориметра снимают при различных скоростях записи спектра.

Коррекция спектров возбуждения. Спектры люминесценции и возбуждения, полученные с помощью большинства флуориметров, являются приближенными. Для установления истинных спектров исследуемых веществ необходимо провести коррекцию непосредственно полученных на приборе спектров. Рассмотрим некоторые методы коррекции спектров возбуждения и люминесценции. Спектр возбуждения измеряют следующим образом: ре-

гистрирующий монохроматор спектрофлуориметра устанавливают на длину волны, соответствующую максимуму спектра флуоресценции. Затем диспергирующий элемент монохроматора сканируют в определенном интервале длин волн и записывают изменение интенсивности флуоресценции, которое будет представлять ее спектр возбуждения. На практике спектр возбуждения вещества не соответствует спектру поглощения. В качестве примера на рис. 133 представлен спектр возбуждения люминесценции рас-

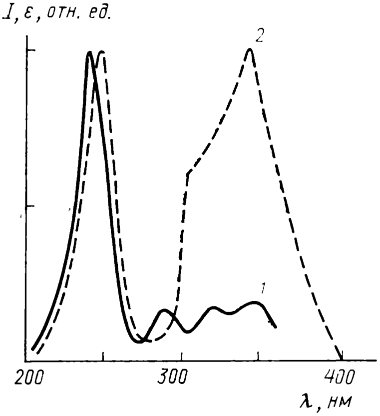


Рис. 133. Спектр возбуждения (1) и поглощения (2) раствора хинина в 0,05 M H_2SO_4

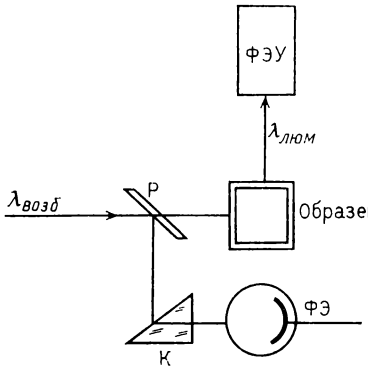


Рис. 134. Устройство счетчика квантов

твора сернокислого хинина в 0,05 M H_2SO_4. Видно, что спектр возбуждения сернокислого хинина (кривая 1) не имеет максимума на длине волны 350 нм в отличие от спектра поглощения (кривая 2). Такое расхождение объясняется следующими причинами: 1) зависимостью интенсивности света возбуждающего источника от длины волны, 2) неравномерностью отражения дифракционных решеток монохроматора. Например, обычная дифракционная решетка на длине волны 200 нм отражает только 50% падающего света, в то время как на длине волны 400 нм — 80%.

Для корректировки регистрируемого спектра возбуждения необходимо определить зависимость интенсивности возбуждающего света (после монохроматора) от длины волны $I(\lambda)$. Существует несколько методов установления этой зависимости.

1. Метод химической актинометрии заключается в следующем. Раствор-реагент, поглощающий свет интересующей нас длины волны и образующий в результате некоторый фотопродукт, помещают в ячейку спектрофотометра и облучают в течение некоторого времени t. Количество молекул продукта n, образующегося за время t, определяют аналитически. Квантовый выход об-

разования продукта известен и равен $Ф_п$. В этом случае интенсивность светового пучка, падающего на переднюю стенку ячейки, может быть определена из выражения

$$I=n/[Ф_п(1-10^{-\varepsilon[A]l})], \qquad (7.1.1)$$

где A — концентрация реагента, ε — его коэффициент экстинкции, l — толщина слоя вещества. Химические актинометры используются в основном для определения абсолютной интенсивности света в УФ области спектра. Этот метод измерения интенсивности возбуждающего света весьма трудоемок и требует большого времени. Поэтому он не получил широкого применения.

2. Измерение интенсивности света с помощью термоэлементов. Этот метод позволяет определить интенсивность света в широком диапазоне длин волн (УФ, видимая область). Он прост и эффективен, но требует совместного использования термопары и измерителя термоЭДС (в простейшем случае — гальванометра). Систему термоэлемент — измеритель можно прокалибровать с помощью стандартных источников излучения.

3. Измерение интенсивности света с помощью калиброванных фотоэлементов или ФЭУ.

4. Использование флуоресцентного источника квантов. Этот метод получил широкое применение (достаточно сказать, что он используется в большинстве промышленных спектрофлуориметров для коррекции спектров возбуждения люминесценции). В основе работы счетчика квантов лежит закон Вавилова о независимости квантового выхода люминесценции от длины возбуждающего света. Счетчик квантов (рис. 134) состоит из треугольной кюветы (K) с раствором красителя большой концентрации (чаще всего это раствор родамина Б в этиленгликоле) и фотоэлемента (ФЭ). Концентрация красителя должна быть большой для того, чтобы весь падающий свет во всем диапазоне длин волн поглощался в тонком слое. При такой концентрации красителя раствор играет роль поглощающего фильтра для возбуждающего света и ФЭ регистрирует одну и ту же полосу флуоресценции независимо от глубины проникновения возбуждающего света. Впервые счетчики квантов были применены в спектрофлуориметрах, предназначенных для регистрации исправленных спектров возбуждения [2]. В таком спектрофлуориметре из монохроматора часть возбуждающего света направляется на образец, а другая, отражаясь от делителя пучка (P), представляющего собой кварцевую пластинку, направляется на счетчик квантов (кювета K с раствором красителя). При этом сигнал с ФЭ пропорционален потоку квантов света, падающему на кювету K. Люминесценция образца регистрируется ФЭУ. С помощью электронной схемы производится нормировка рабочего сигнала I_1 ФЭУ на величину сигнала I_2 с ФЭ — определяется их отношение I_1/I_2, которое и будет представлять спектр возбуждения исследуемого вещества. Действительно, сигнал с ФЭУ (интенсивность люминесценции образца) пропорционален интенсивности падающего

света $I_0(\lambda)$, квантовому выходу люминесценции $B_{кв}$ и коэффициенту экстинкции ε:

$$I_1(\lambda) \sim I_0(\lambda) B_{кв} \varepsilon(\lambda). \qquad (7.1.2)$$

Величина сигнала от счетчика квантов пропорциональна интенсивности падающего света:

$$I_2(\lambda) \sim I_0(\lambda). \qquad (7.1.3)$$

На самописце регистрируется их отношение

$$I_1(\lambda)/I_2(\lambda) \sim \varepsilon(\lambda) B_{кв}, \qquad (7.1.4)$$

являющееся исправленным с учетом изменения интенсивности возбуждающего света спектром возбуждения люминесценции.

Коррекция спектров люминесценции. Подобно спектру возбуждения спектр флуоресценции также должен быть скорректирован для получения истинного спектра. На спектр флуоресценции влияет как дисперсия монохроматора, так и чувствительность фотоприемника. Эти два параметра зависят от длины волны и поэтому требуют корректировки. Пусть количество квантов люминесценции всех частот, испускаемое в единицу времени, равно $N_{кв}$, тогда интенсивность люминесценции на частоте ν равна $dN_{кв}/d\nu = I^{\nu}_{люм}$. Зависимость $I^{\nu}_{люм}$ от ν и будет определять истинный спектр люминесценции. Электрический сигнал с ФЭУ (отклонение пера самописца) при регистрации интенсивности люминесценции $I^{\nu}_{люм}$ на частоте ν равен [2]

$$A_{\nu} = I^{\nu}_{люм}(P_{\nu}\Delta\nu L_{\nu}) = I^{\nu}_{люм}k_{\nu}, \qquad (7.1.5)$$

где P_{ν} — относительная квантовая эффективность ФЭУ, $\Delta\nu$ — относительная ширина спектра, L_{ν} — доля света, проходящая через регистрирующий монохроматор. Истинный спектр люминесценции можно определить, разделив ординаты экспериментальной кривой на величину k_{ν}, которая является спектральной чувствительностью регистрирующей системы (коэффициентом коррекции). Коэффициент коррекции спектра флуоресценции может быть установлен несколькими методами. Рассмотрим некоторые из них.

1. **Метод флуоресцирующего раствора.** Он основан на определении коэффициента коррекции спектрофлуориметра путем сравнения спектров флуоресценции исследуемого вещества, полученного на градуируемом приборе и полученного на эталонном приборе.

2. **Метод отражения света источника возбуждения.** Коэффициент коррекции k_{ν} в этом методе определяется путем сравнения интенсивностей, полученных один раз с помощью счетчика квантов, а другой раз — непосредственно от источника возбуждения. Сначала в кюветное отделение прибора помещается счетчик квантов (раствор родамина Б в этиленгликоле). Регистрирующий монохроматор устанавливается на длину волны, соответ-

ствующую максимуму спектра люминесценции красителя счетчика квантов. Сканируя монохроматор возбуждения, записывают спектр люминесценции счетчика квантов, который представляет собой зависимость интенсивности света лампы от частоты в относительных единицах $I_0(\nu)$. Затем убирают счетчик квантов и с помощью диффузной пластинки направляют излучение лампы непосредственно на регистрирующий монохроматор (диффузная пластинка — кварцевая подложка, покрытая окисью магния, — используется вместо зеркала, обладающего селективным отражением). Сканируя синхронно оба монохроматора, записывают скорректированный спектр излучения лампы $I(\nu)$. Делением $I(\nu)$ на $I_0(\nu)$ получают кривую чувствительности установки $k(\nu)$: $k(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$.

3. **Метод эталонной лампы.** Этот метод наиболее часто употребляется в практике. В качестве эталонной лампы используется вольфрамовая лампа накаливания (например, СИ-15) с известной цветовой температурой *). Зная цветовую температуру, по формуле Планка можно вычислить спектральное распределение свечения лампы $I_{\text{эт}}$. Для установления чувствительности приемной части спектрофлуориметра с помощью диффузно рассеивающего экрана освещают излучением вольфрамовой лампы щель регистрирующего монохроматора. При проведении градуировки очень важно строго поддерживать постоянство силы тока, проходящего через эталонную лампу (так как при ее изменении меняется и цветовая температура). Используя систему регистрации спектрофлуориметра, записывают зависимость интенсивности эталонной лампы от длины волны $I_{\text{набл}}(\lambda)$.

Чувствительность регистрирующей системы определяется из соотношения

$$K(\lambda) = I_{\text{набл}}(\lambda)/I_{\text{эт}}(\lambda). \qquad (7.1.6)$$

Исправленный спектр, $I_{\text{люм}}^{\text{ист}}$ получают делением измеренной величины $I_{\text{люм}}^{\text{изм}}$ на этот коэффициент.

Калибровочные данные для эталонных ламп представляются обычно в единицах энергии на единичный интервал длин волн. Иногда бывает желательным представить спектры в шкале волновых чисел ($\nu = 1/\lambda$). Такой переход проводят в два этапа. Сначала переводят калибровочные данные из энергетических единиц в квантовые. Для этого $I_{\text{эт}}(\lambda)$ умножают на соответствующую длину волны. Далее, так как $I_{\text{эт}}(\lambda) = \Delta I/\Delta\lambda$, надо перевести интервал $\Delta\lambda$ в интервал $\Delta\nu$:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad \Delta\bar{\nu} = -\frac{1}{\lambda^2}\Delta\lambda. \qquad (7.1.7)$$

Следовательно, при увеличении длины волн интервал $\Delta\bar{\nu}$ умень-

*) Цветовая температура — это температура абсолютно черного тела, при которой распределение энергии в его спектре совпадает с распределением энергии в спектре лампы.

шается пропорционально квадрату λ^2. Поэтому для перехода к шкале волновых чисел необходимо значения $I_{эт}$ умножить на λ^2. С учетом этого чувствительность регистрирующей системы в шкале волновых чисел равна

$$K(\bar{\nu}) = \frac{I_{набл}(\bar{\nu})}{\lambda^3 I_{эт}(\lambda)}. \quad (7.1.8)$$

На рис. 135 представлена кривая спектральной чувствительности установки, имеющая вид широкой полосы с ярко выраженным максимумом.

Для получения и ускорения обработки получаемых результатов используются устройства, проводящие автоматическую коррекцию спектра. Они преобразуют селективную кривую чувствительности спектрофлуориметра в неселективную (путем изменения высоты щели монохроматора в зависимости от длины волны или изменения коэффициента усиления усилителя и напряжения питания ФЭУ).

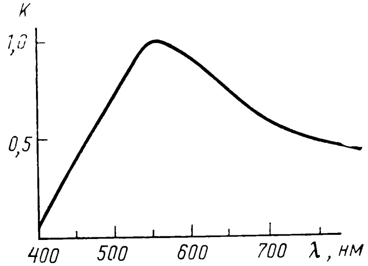


Рис. 135. Зависимость коэффициента чувствительности K от длины волны для установки, собранной на базе призменного спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 и фотоумножителем ФЭУ-79, ширина щели 0,3 мм

Влияние поляризационных свойств аппаратуры на спектрально-люминесцентные характеристики свечения. Большинство спектральных приборов обладает собственным поляризующим действием [3]. Естественный свет, пройдя через монохроматор, частично поляризуется; его степень поляризации при этом достигает $\approx 30\%$. Поэтому результаты измерений будут зависеть от направления плоскости поляризации исследуемого излучения. На рис. 136 представлены спектральные зависимости деполяризующей способности монохроматора УМ-2 при различных азимутах плоскости поляризации φ падающего света [4]. Степень деполяризации света определялась по формуле

$$D = \left(\frac{I_\perp}{I_\parallel}\right) 100\%, \quad (7.1.9)$$

где $I_\parallel$ — максимальная, а $I_\perp$ — минимальная интенсивность поляризованного света (плоскость поляризации поляроида параллельна или перпендикулярна плоскости поляризации света). Из рис. 136 видно, что наблюдается сильная зависимость степени деполяризации от азимута плоскости поляризации падающего луча. Степень деполяризации света для $\varphi = 45°$ в 3—6 раз больше, чем света с $\varphi = 0$ (кривые 1 и 3). На этом же рисунке пред-

ставлена зависимость степени деполяризации света от азимута плоскости поляризации падающего монохроматического света с $\lambda=587$ нм (кривая 4).

Состояние поляризации свечения влияет не только на характеристики спектральных приборов, но и на чувствительность фотоприемников. Это связано с тем, что на выходной сигнал ФЭУ сильное воздействие оказывает начальная энергия фотоэлектро-

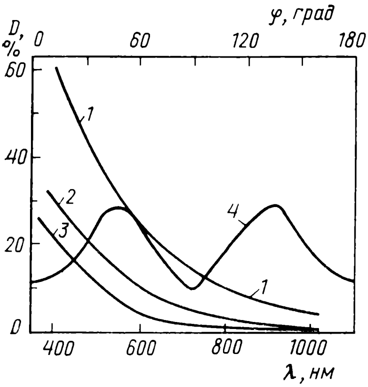


Рис. 136. Спектральные зависимости деполяризующей способности монохроматора УМ-2 (1—3) при различном азимуте плоскости поляризации φ падающего света: 1 — $\varphi=45°$; 2 — 30°; 3 — 0; кривая 4 — угловая зависимость степени поляризации света ($\lambda=585$ нм)

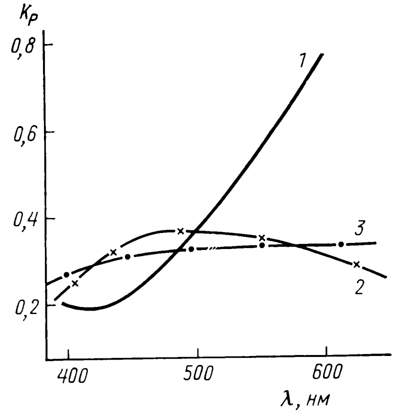


Рис. 137. Зависимость коэффициента поляризационной чувствительности установок на основе ДФС-12 и ФЭУ-17 (1) и ИСП-51 с фотоумножителем ФЭУ-17А (2,3). Ширина щели приборов: 0,05 нм (1), 0,03 мм (2) и 0,3 мм (3)

нов, так как ее изменение приводит к расфокусировке электронных пучков в его входной камере и тем самым к изменению усиления на первых каскадах ФЭУ. Одновременно происходит изменение формы одноэлектронного амплитудного распределения импульсов. Все перечисленные характеристики сильно зависят от поляризации падающего света. Поэтому для учета этого обстоятельства необходимо проводить градуировку установки в целом, включая спектральный прибор и фотоприемник.

Для характеристики поляризующего действия прибора пользуются коэффициентом поляризационной чувствительности [5]:

$$k_P(\lambda) = k_{\parallel}(\lambda)/k_{\perp}(\lambda), \qquad (7.1.10)$$

где $k_{\perp}(\lambda)$ и $k_{\parallel}(\lambda)$ — коэффициенты спектральной чувствительности прибора для излучения с длиной волны λ, линейно поляризованного в вертикальной и горизонтальной плоскостях соответ-

ственно. Так как излучение вольфрамовой лампы практически деполяризовано [6], то для получения коэффициентов $k_\perp(\lambda)$ и $k_\parallel(\lambda)$ можно использовать описанный выше метод эталонной лампы. Применяемый в этом методе диффузно рассеивающий экран делает излучение лампы полностью деполяризованным. Между диффузным экраном и щелью спектрального прибора помещают поляроид. Записав излучение эталонной лампы для вертикального и горизонтального направлений вектора поляризации с помощью формулы (7.1.6), получают зависимости $k_\perp(\lambda)$ и

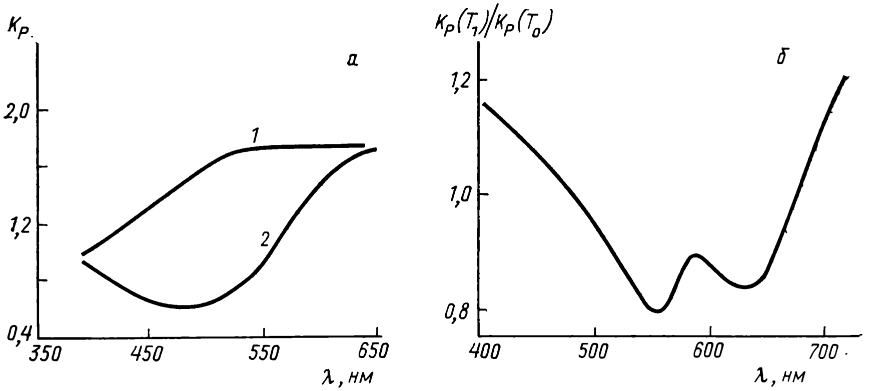


Рис. 138. Зависимость от длины волны: а) коэффициента поляризационной чувствительности установки; б) отношения $K_p(T_1)/K_p(T_0)$: 1 — при стационарном режиме работы, 2 — при работе в режиме счета фотонов. Ширина щели 3 нм, $T_1 = -30°C$, $T_0 = +20°C$

$k_\parallel(\lambda)$. На рис. 137 представлены зависимости коэффициента поляризационной чувствительности двух установок от длины волны [5]. Из него видно, что уменьшение ширины щели спектрального прибора значительно увеличивает спектральную зависимость $k_P(\lambda)$ (кривые 2 и 3).

Одновременно с этим на поляризационную чувствительность установки оказывает влияние и режим работы ФЭУ [7]. На рис. 138, а представлены спектральные зависимости $k_P(\lambda)$ при работе спектрофлуориметра MPF — 4 в стационарном режиме (кривая 1) и в режиме счета фотонов (кривая 2). Из него видно, что изменение режима работы существенно изменяет спектральную зависимость поляризующего действия установки. Это связано с тем, что при облучении ФЭУ светом различных длин волн происходит изменение формы одноэлектронного амплитудного распределения импульсов, которое может быть вызвано рядом причин: недостаточно жесткой фокусировкой фотоэлектронов разных энергий, обусловливающей их пролет мимо первого динода; фотоэффектом с первого динода и стеночными явлениями.

При охлаждении ФЭУ одновременно с общим понижением шумов наблюдается падение его чувствительности в красной об-

ласти спектра. При этом оптимальная температура для работы в одноэлектродном режиме находится в интервале —20 — —30°С. На рис. 138, б представлена спектральная зависимость отношения $k_P(T_1)/k_P(T_0)$ для флуориметра, работающего в режиме счета фотонов с охлажденным ФЭУ (T_1 = —30°С) и при комнатной температуре (T_0 = +20°С). Видно, что изменение длины волны света при охлаждении ФЭУ приводит к перераспределению влияния различных направлений поляризации излучения на фототок. Вследствие того что спектральные зависимости $k_P(\lambda)$ при различных режимах работы существенно отличаются, в случае применения методики счета фотонов для измерения люминесцентно-поляризационных характеристик требуется введение соответствующих поправок. При учете этого обстоятельства истинная интенсивность свечения будет равна

$$J_{ист} = (J_{\parallel}/k_{\parallel}) + 2(J_{\perp}/k_{\perp}), \qquad (7.1.11)$$

где $J_{\perp}$ и $J_{\parallel}$ — показания прибора для интенсивностей вертикально и горизонтально поляризованных компонент свечения. Если не принимать во внимание эту зависимость, то при спектральных измерениях регистрируемый спектр излучения будет иметь искаженную форму. В качестве примера на рис. 139 представлены нормированные спектры люминесценции этанольного раствора 9-аминоантрацена ($\lambda_{возб}$ = 350 нм), снятые на спектрофлуориметре MPF-4 в режиме счета фотонов (ФЭУ охлажден до температуры T = —30° С), полученные с учетом изменения чувствительности ФЭУ для различных состояний поляризации излучения (кривая 1) и без такого учета (кривая 2) [7].

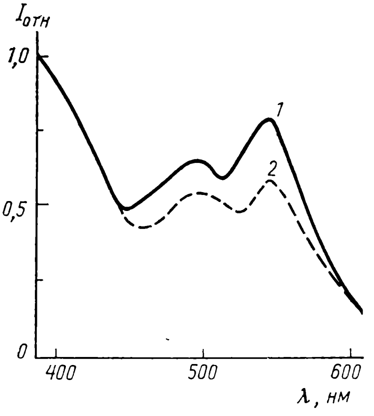


Рис. 139. Спектры люминесценции 9-аминоантрацена в этаноле, снятые на флуориметре MPF=4 с охлажденным ФЭУ (R=446=F) в режиме счета фотонов ($\lambda_{возб}$=350 нм): 1 — спектр построен с учетом изменения поляризационной чувствительности ФЭУ при охлаждении; 2 — без этого учета

Стандартизация измерений. Из-за различия в интенсивности ламп возбуждения и чувствительности ФЭУ, а также других приборных параметров практически невозможно получать при разных измерениях одни и те же результаты даже на одном и том же флуориметре. Надежность и правильность флуориметрических измерений определяется двумя основными условиями [8]: качеством конструкции прибора и качеством метрологического обслуживания при проведении измерений. Первое условие определяет стабильность работы самого прибора и зависит от его основных параметров. Второе ус-

ловие включает в себя обеспечение сохранности показаний прибора, единства и точности измерений, что составляет основную метрологическую задачу эксперимента. В связи с этим перед измерениями прибор необходимо стандартизовать, т. е. приводить к одной и той же чувствительности. Обычно для установки прибора на заданный уровень чувствительности используют известную концентрацию раствора красителя (эталона). Так, в химическом люминесцентном анализе одним из наиболее распространенных эталонов является сернокислый хинин. Это соединение особенно удобно при анализе веществ, возбуждаемых линией 365 нм. Для стандартизации спектрофлуориметров выпускаются эталоны, представляющие собой блоки из пластмассовых матриц с внедренными в них молекулами органических веществ. Для стандартизации чувствительности флуориметров часто также используются линии комбинационного рассеяния света растворителем. Так как эти линии всегда находятся вблизи максимума возбуждения, этот метод является удобным для стандартизации прибора на различных длинах волн. Линии комбинационного рассеяния являются как бы внутренними эталонами чувствительности.

§ 7.2. Выбор условий проведения люминесцентных измерений

Выбор длины волны возбуждения и регистрации флуоресценции. При выборе наиболее удобной длины волны возбуждения исследуемых молекул необходимо пользоваться следующим правилом. Во-первых, длина волны возбуждения должна быть наиболее близка к длине волны самой интенсивной линии источника возбуждения и одновременно быть близкой к длине волны максимума спектра поглощения. Во-вторых, длина волны возбуждающего света и область флуоресценции должны быть спектрально разделены (~30—50 нм). Это связано с тем, что в приемник вместе с исследуемым излучением (люминесценцией) частично попадет и рассеянный свет (здесь имеется в виду рассеяние на стенках кюветы, рэлеевское и комбинационное рассеяние растворителя). Рассеянный свет может существенно искажать результаты измерений. Причем эти погрешности будут возрастать для веществ с малым квантовым выходом люминесценции и для регистрирующих систем с высокой чувствительностью. В последнем случае могут проявляться все типы рассеяния, но рэлеевское рассеяние существенно интенсивнее комбинационного. Так, при возбуждении водных растворов сложных органических веществ светом длиной волны 365 нм (линия спектра ртутной лампы) пик рэлеевского рассеяния будет на длине волны 365 нм (первый порядок) и 730 нм (второй порядок дифракционной решетки), при этом будет одновременно наблюдаться пик комбинационного рассеяния на длине волны 416 нм. В том случае, когда длины волн возбуждения и люминесценции близки друг к

другу, искажения из-за рассеяния не позволят точно определить люминесцентные характеристики.

Рассеянный свет можно отличить от флуоресценции по степени их поляризации. Поэтому он может быть отсечен поляризационными фильтрами. Однако такие фильтры сильно снижают величину сигнала и тем самым понижают чувствительность люминесцентной установки. Поэтому для устранения возможных ошибок в люминесцентных измерениях часто используют так называемый метод скрещенных фильтров. Суть его заключается в следующем. После источника возбуждения помещают светофильтр, который поглощает излучение в видимой области спектра, а пропускает в УФ области (первый светофильтр). Второй светофильтр, устанавливаемый после анализируемого образца, подбирают так, что он пропускает свет в полосе люминесценции и полностью поглощает свет на длине волны возбуждения (вторичный светофильтр). Следует, однако, помнить, что вторичный светофильтр может неравномерно поглощать излучение в зависимости от его спектрального пропускания, что, естественно, будет вызывать искажение формы спектра флуоресценции.

Третьим правилом при выборе длины возбуждения является следующее. Если исследуемое вещество имеет два или более максимумов в спектре возбуждения, то в общем случае для возбуждения выбирается длинноволновый максимум. Это позволяет свести к минимуму фоторазложение исследуемого вещества. Дело в том, что при возбуждении ультрафиолетовым светом могут происходить значительные фотохимические изменения исследуемого вещества. При этом эффективность фотохимического процесса уменьшается с увеличением длины волны возбуждения. Фотохимическое разложение вещества приводит к резкому снижению интенсивности его люминесценции, что осложняет измерение ее параметров.

Спектр флуоресценции вещества должен быть близок к зеркальному отображению его спектра поглощения. Отсутствие высококачественной зеркальной симметрии между двумя этими спектрами уже может означать, что произошли изменения в концентрации молекул (или их окружения), вызванные возбуждением. Уменьшение числа максимумов в спектре флуоресценции по сравнению со спектром возбуждения объясняется тем, что флуоресценция чаще всего происходит с первого возбужденного состояния, в то время как поглощение осуществляется на первый, второй и т. д. уровни. Если интенсивность максимума в спектре возбуждения больше, чем интенсивность максимума спектра люминесценции при возбуждении светом длины волны, соответствующей максимуму возбуждения, то это может указывать на фоторазложение, протекающее в исследуемом веществе.

Выбор условий возбуждения образца. Интенсивность люминесценции и ее спектральное распределение зависят как от исследуемого образца, так и от выбора его геометрического расположения. Для растворов выполняется линейная зависимость

между интенсивностью их люминесценции $I_л$ и концентрацией люминесцирующего вещества C:

$$I_л = kB_{кв} I_0 \alpha C d, \quad (7.2.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности, $B_{кв}$ — квантовый выход люминесценции, I_0 — интенсивность возбуждающего света, d — толщина слоя раствора, α — молярный коэффициент поглощения вещества. На рис. 140 (кривая 1) представлена теоретическая зависимость $I_л(C)$ для флуоресцеина. Однако экспериментально это линейное соотношение сохраняется только до определенной концентрации, а затем интенсивность начинает падать. Это связано с так называемым «эффектом внутреннего фильтра». Следует отметить, что между терминами «тушение» и «эффект внутреннего фильтра» существует различие. Под тушением подразумеваются все процессы, которые приводят к уменьшению квантового выхода флуоресценции. Это внутренняя конверсия, перенос энергии электронного возбуждения и т. д. «Эффект внутреннего фильтра» представляет собой уменьшение интенсивности люминесценции, связанное с методическими ошибками при ее измерении. Существует два вида «эффекта внутреннего фильтра»: а) дополнительное поглощение возбуждающего света; б) вторичное поглощение испускаемой люминесценции (реабсорбция).

«Эффект внутреннего фильтра» зависит от геометрического расположения образца по отношению к возбуждающему свету, а также от выбора направления наблюдения флуоресценции. Наибольшее распространение получила регистрация флуоресценции под прямым углом к середине центрально освещенной кюветы (рис. 140). При таком расположении образца уменьшается фоновая засветка ФЭУ, связанная с рассеянием света и флуоресценцией кюветы. Однако за счет поглощения возбуждающего света при прохождении им кюветы с раствором его интенсивность уменьшается, а следовательно, уменьшается и интенсивность его люминесценции. Таким образом, при таком расположении кюветы исследование люминесцентных характеристик возможно только для разбавленных растворов, с ростом же концентрации зависимость $I_л(C)$ становится нелинейной (рис. 140, кривая 2). Причем для сильно поглощающих растворов флуоресценция концентрируется около передней стенки кюветы и полностью не регистрируется прибором. Этот эффект может быть уменьшен, если регистрировать флуоресценцию всего объема раствора в слое между d_1 и d_2 (рис. 140, а). При этом истинная интенсивность может быть определена из наблюдаемой с помощью выражения [2]:

$$I_{ист} = I_{набл}(2{,}303 \cdot D(d_2 - d_1))/(10^{-Dd_1} - 10^{-Dd_2}), \quad (7.2.2)$$

где D — оптическая плотность раствора. Однако при значении отношения $I_{ист}/I_{набл} > 3$ такая коррекция станет неправильной.

Влияние поглощения света как при возбуждении, так и при излучении можно уменьшить путем модификации держателя кюветы. Так, при центральном освещении кюветы люминесценцию следует регистрировать около стенки кюветы (рис. 140, б). Возможно использование угла ячейки для возбуждения и регистрации люминесценции (рис. 140, в). При таком освещении линейность в зависимости $I_л(C)$ может уже быть получена вплоть до концентрации раствора 10^{-4} моль/л (рис. 140, кривая 3).

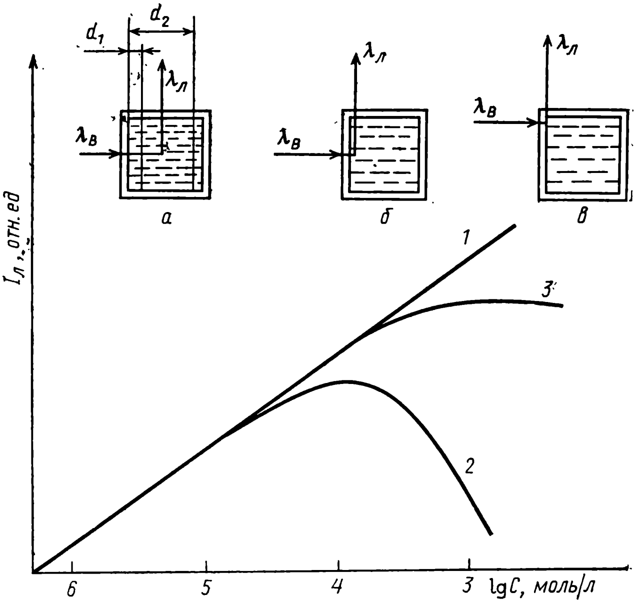


Рис. 140. Типичная зависимость интенсивности флуоресценции раствора красителя от концентрации: а) центрально расположенная кювета; б, в) нецентрально расположенная кювета

Второй вид «эффекта внутреннего фильтра» связан со вторичным поглощением (реабсорбцией) света флуоресценции, а также с возникновением вторичных свечений [9]. Эти явления вызваны тем, что у большинства веществ спектры поглощения и люминесценции перекрываются. В этих случаях длинноволновая часть спектра поглощения накладывается на коротковолновую часть спектра люминесценции. Поэтому свечение коротковолновой части спектра люминесценции, которое попадает в область перекрытия спектров, выходит из толщи исследуемого вещества в значительной степени ослабленным. Длинноволновая же часть спектра люминесценции не меняется. В результате наблюдаемый на опыте спектр люминесценции оказывается существенно иска-

женным за счет изменений, происходящих из-за вторичного поглощения в его коротковолновой части.

Для получения истинной формы спектра люминесценции исследуемого вещества эксперимент стараются проводить в таких условиях, когда влияние вторичного поглощения люминесценции сведено к минимуму. Оптимальными условиями будут те, при которых этот эффект настолько мал, что его можно не учитывать.

Для правильного выбора условий опыта следует иметь в виду, что величина вторичного поглощения тем больше, чем обширнее область наложения спектров люминесценции и поглощения в веществе и больше его концентрация. Это означает, что для уменьшения вторичного поглощения следует работать с тонкими слоями разведенных растворов и выбирать для их возбуждения такие длины волн, которые соответствовали бы максимумам их спектров поглощения и благодаря этому глубоко не проникали внутрь исследуемого вещества.

Вместе с тем характер проводимых экспериментов часто не позволяет выполнить эти условия. Тогда вторичное поглощение будет искажать истинную форму спектра люминесценции и его влияние должно быть учтено путем введения в полученный спектр соответствующих поправок. В общем случае такие поправки требуют трудоемких расчетов, предусматривающих знание спектра поглощения исследуемого вещества и распределение энергии в спектре возбуждающего люминесценцию источника. Расчеты сильно упрощаются, когда для возбуждения свечения используется монохроматическое излучение (выделяется одна монохроматическая линия из возбуждающего спектра). В этих условиях при полном поглощении возбуждающего света истинная интенсивность люминесценции $I^{\nu}_{ист}$ на некоторой частоте ν связана с наблюдаемой интенсивностью люминесценции на этой же частоте $I^{\nu}_{набл}$ соотношением

$$I^{\nu}_{ист} = I^{\nu}_{набл} (\alpha_{возб} + \alpha_{люм} \cos \varphi) / \alpha_{возб}, \qquad (7.2.3)$$

где $\alpha_{люм}$ и $\alpha_{возб}$ — показатели поглощения люминесценции и возбуждающего света в исследуемом образце, φ — угол преломления возбуждающего света в исследуемом образце.

На самом деле вторичное поглощение света люминесценции — гораздо более сложный процесс, чем это было описано выше. Дело в том, что поглощенный веществом свет люминесценции может вновь возбуждать его молекулы, приводя к возникновению вторичной люминесценции. Вторичное свечение также может быть поглощено веществом прежде, чем оно выйдет из исследуемого образца, что может вновь привести к возникновению люминесценции, и т. д. Спектры люминесценции вторичных и последующих свечений также могут быть искажены вторичным поглощением. На опыте наблюдается суммарный спектр люминесценции всех возникших в растворе свечений. Формула (7.2.3) не учитывает этих эффектов. Поэтому вычисление с ее помощью значений $I^{\nu}_{ист}$ является не вполне точным.

Учет перечисленных эффектов требует проведения дополнительных расчетов. Спектр люминесценции с введенными поправками на вторичное поглощение по формуле (7.2.3) оказывается

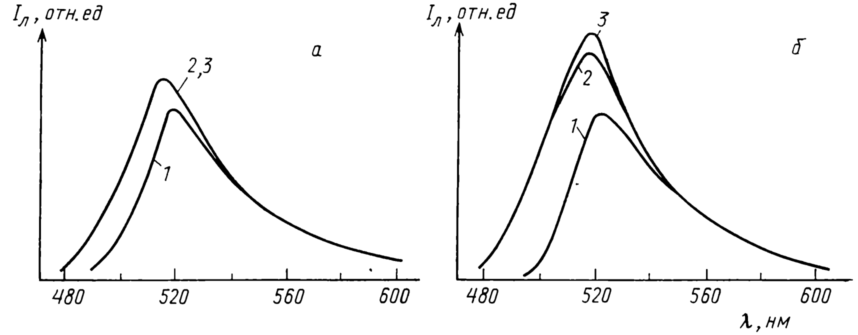


Рис. 141. Влияние вторичного поглощения и вторичного свечения на спектр люминесценции раствора флуоресцеина при толщине слоя 0,1 см (а) и 1 см (б): 1 — непосредственно измеренный спектр; 2 — спектр с поправками на вторичное поглощение; 3 — спектр с поправками на вторичное поглощение и люминесценцию

смещенным в сторону длинных волн по сравнению с истинным спектром, для которого учтено возникновение вторичного и последующих свечений. В качестве примера на рис. 141 приведены результаты таких расчетов для растворов красителя флуоресцеина. При малых толщинах люминесцирующего слоя влияние вторичных свечений практически не проявляется (рис. 141, а, кривые 2, 3). В толстых слоях (~1 см) их роль становится более значительной (рис. 141, б, кривые 2, 3). Эти данные показывают, что при работе с тонкими слоями разведенных растворов люминесцирующих веществ поправки на вторичные свечения можно не учитывать.

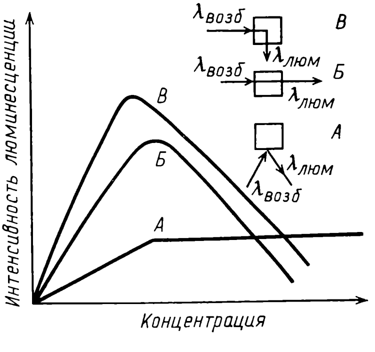


Рис. 142. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации: А — при фронтальном освещении, Б — при освещении образца в линию, В — под прямым углом

«Эффекты внутреннего фильтра» можно устранить, если использовать фронтальное возбуждение (возбуждение и наблюдение люминесценции осуществлять в противоположных направлениях (рис. 142 А)). При такой геометрии возбуждения свечения можно измерять спектры люминесценции сильно поглощающих веществ. С увеличением концентрации интенсивность люминесценции растет до некоторого уровня, а затем остается постоян-

ной (рис. 142, кривая A). Это объясняется тем, что в концентрированных растворах практически может наблюдаться лишь флуоресценция поверхностного слоя. При полном поглощении возбуждающего света на всех длинах волн интенсивность флуоресценции не меняется (спектр возбуждения представляет при этом прямую линию). Фронтальное освещение обычно используется при исследовании твердых и поликристаллических образцов. На практике применяется также метод освещения образца в линию (на просвет) (рис. 142, Б). При этом неискаженные спектры получают только для концентрированных растворов. Однако для растворов с очень малой концентрацией при освещении образца в линию его слабая люминесценция может быть замаскирована положением фона от возбуждающего источника. При больших концентрациях искажения в спектре возбуждения имеют такой же вид, как и при фронтальном освещении: наблюдаемый спектр возбуждения представляет собой прямую линию. Искажения же спектра флуоресценции больше, чем при фронтальном освещении или освещении под прямым углом. Это связано с тем, что при освещении в линию весь свет флуоресценции должен пройти весь слой жидкости до того, как попасть в регистрирующий прибор. Зависимость интенсивности люминесценции при освещении в линию (рис. 142, кривая Б) похожа на зависимость $I_{люм}(C)$ при освещении под прямым углом (рис. 142 В).

§ 7.3. Методы измерения выхода люминесценции

При измерении энергетического выхода люминесценции необходимо точно определить абсолютное значение энергии поглощенного молекулой света и энергии ее флуоресценции. Проведение таких измерений — не простая задача. Поэтому при определении эффективности люминесценции абсолютные значения стремятся заменить относительными.

С. И. Вавиловым были предложены два способа измерения абсолютного энергетического выхода люминесценции [10]. Первый был основан на измерении интенсивности возбуждающего света, рассеянного диффузно отражающей поверхностью (пластинкой, покрытой окисью магния) и возбуждаемой им люминесценции. Пусть $I_0(\lambda)$ — распределение энергии в спектре возбуждения, $\varepsilon(\lambda)$ — зависимость коэффициента экстинкции вещества от длины волны, тогда

$$E_п = \int I_0(\lambda)\varepsilon(\lambda)\,d\lambda. \qquad (7.3.1)$$

Обозначим энергии возбуждающего света и люминесценции, идущие в нормальном направлении, в телесном угле в один стерадиан через $dE_п(\lambda)$ и $dE_л(\lambda)$. Тогда, учитывая тот факт, что распределение интенсивности отраженного от диффузной рассеивающей пластинки возбуждающего света описывается законом Ламберта (интенсивность света в направлении, составляющем угол θ с нормалью к поверхности, пропорциональна косинусу этого

угла), величина $E_п$ может быть определена интегрированием $dE_п(\lambda)$ по всей системе телесных углов:

$$E_п(\lambda) = dE_п(\lambda) \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi dE_п(\lambda), \qquad (7.3.2)$$

где θ — угол между направлением единичного телесного угла и осью z (в системе координат xyz), φ — угол, характеризующий положение проекции этого единичного угла в плоскости xoy относительно оси x. Пространственное распределение интенсивности люминесценции описывается законом Ломмеля, согласно которому свет флуоресценции, возбужденной в каком-либо элементарном объеме вещества, распространяется равномерно по всем направлениям. Поэтому для $E_л(\lambda)$ можно записать

$$E_л(\lambda) = 2dE_л(\lambda) \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi dE_л(\lambda). \qquad (7.3.3)$$

Множитель 2 вводится для учета того, что свечение люминесценции распространяется как по направлению к наблюдателю, так и в противоположную сторону.

Учитывая, что для определения $B_{эн}$ нет необходимости измерять абсолютное распределение интенсивности возбуждающего света (в этом случае $E_п(\lambda) = I_0(\lambda)$) и обозначая отношение $dE_л(\lambda)/dE_п(\lambda)$ через $k(\lambda)$, для $E_л(\lambda)$ можно записать

$$E_л(\lambda) = 4k(\lambda) I_0(\lambda). \qquad (7.3.4)$$

Тогда для $B_{эн}$ запишем

$$B_{эн} = E_л/E_п = 4\int k(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda / \int \varepsilon(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda. \qquad (7.3.5)$$

В последней формуле все величины могут быть установлены опытным путем. С помощью этого метода может быть определен и квантовый выход люминесценции. Если $S_л$ — площадь спектра, выраженного в энергетических единицах, $S_п$ — площадь спектра, рассеянного диффузной пластинкой возбуждающего света, то квантовый выход люминесценции может быть вычислен по формуле [11]

$$B_{кв} = 4n^2 \frac{S_л \bar{\lambda}_л}{S_п \bar{\lambda}_п} aR, \qquad (7.3.6)$$

где n — показатель преломления раствора; $a = 1/(1 - R_в)(1 - R_л)$ — множитель, учитывающий отражение возбуждающего света (коэффициент отражения $R_в$) и света люминесценции (коэффициент отражения $R_л$) на входном окне (при нормальном падении возбуждающего излучения на раствор $a = 1{,}09$); R — коэффициент рассеяния окиси магния, $\bar{\lambda}_л$ и $\bar{\lambda}_п$ — средние длины волн люминесценции и возбуждения.

Модификацией способа измерения выхода люминесценции С. И. Вавилова является метод интегрирующей сферы, предложенный М. Д. Галаниным с сотрудниками [11]. Его суть заключается в непосредственном сравнении суммируемых по поверхности сферы потоков люминесценции $I_л$ исследуемого образца и возбуждающего света I_0, рассеянного эталонным экраном с высоким коэффициентом диффузного отражения R. Соответствующая схема измерения представлена на рис. 143. Сфера покрыва-

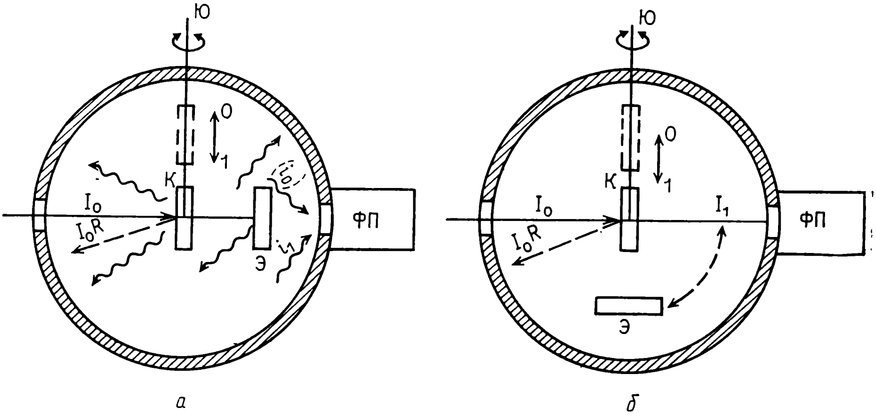


Рис. 143. Измерение выхода люминесценции методом интегрирующей сферы: а) измерение суммарного потока свечения образца, б) измерение пропускания образца

лась слоем MgO или светотехнической эмалью. Она имела два окна: входное для ввода возбуждающего света и выходное, связанное с фотоприемником (рис. 143). Величина квантового выхода свечения определяется по формуле

$$B_{кв} = \frac{k_в}{k_л} R_л \frac{A - T_в - R_в\beta}{T - T_в - R_в}, \tag{7.3.7}$$

где $k_л$ и $k_в$ — спектральная чувствительность приемника к свету люминесценции и возбуждения, β — доля отраженного от образца света, которая остается в сфере. За счет системы юстировки (поворот вокруг оси *Ю*, рис. 143) возможно получать предельные значения $\beta=0$ или $\beta=1$; $T_в$ — пропускание образца.

Сначала измеряют отношение A, представляющее собой отношение суммарного потока (как люминесценции образца, так и части возбуждающего света, прошедшего через него) к потоку возбуждающего света. Для этого перед приемником помещают экран *Э* (рис. 143, а) и через входное окно направляют возбуждающий свет интенсивности I_0. Кювета с образцом в этом случае убирается, и поток возбуждающего света свободно проходит к

экрану (на рис. 143, а ее положение показано пунктиром). Интенсивность отраженного от экрана и стенок сферы света i_0 (уже отличающаяся от I_0) регистрируется фотоприемником ФП. Затем на пути возбуждающего пучка помещается кювета K (экран $Э$ при этом не убирается) и фиксируется интенсивность i_1, представляющая собой сумму интенсивностей люминесценции образца и части возбуждающего света, прошедшего через него (с учетом отражения от экрана $Э$ и стенок сферы).

A будет равно отношению i_1/i_0. Для определения пропускания образца $T^в$ измерения проводятся без экрана $Э$ (рис. 143, б). Сначала измеряется интенсивность возбуждающего света I_0, для чего образец убирается с пути потока возбуждения (на рис. 143, б его положение показано пунктиром), а затем определяется интенсивность света I_1, прошедшего через образец (в этом случае образец помещается на пути потока возбуждения). Величина $T_в$ определяется отношением I_1/I_0.

Второй метод, предложенный С. И. Вавиловым и осуществленный М. Н. Аленцевым [12], основан на измерении отношения величины энергии, идущей на нагревание люминесцирующего вещества, и величины энергии, поглощенной нелюминесцирующим веществом, обладающим таким же пропусканием. Обозначим часть поглощаемой энергии возбуждения, идущую на нагревание люминесцирующего вещества, через $Q=E_п—E_л$, тогда

$$B_{эн}=E_л/E_п=(E_п—Q)/E_п=1—Q/E_п. \quad (7.3.8)$$

Данный метод претерпел ряд методических усовершенствований. Так, в работе [13] предложен усовершенствованный калориметрический метод определения квантового выхода люминесценции, позволяющий повысить точность его измерения до 1%. В этом методе в качестве источника возбуждения используется перестраиваемый лазер на красителях непрерывного действия, а в качестве измеряемой величины — расширение исследуемого раствора при его нагревании. По отношению изменений объема исследуемого и эталонного растворов при их одновременном облучении определяется доля поглощенного излучения Δ, превращающаяся в тепло. Эта величина связана с квантовым выходом люминесценции соотношением

$$\Delta=1—B_{кв}\cdot\lambda_{возб}/\bar{\lambda}, \quad (7.3.9)$$

где $\lambda_{возб}$ — длина волны возбуждающего света, $\bar{\lambda}$ — длина волны излучения с усредненной по спектру флуоресценции энергией квантов. Следует отметить, что для повышения точности измерения $B_{кв}$ этим методом необходимо высокое термостатирование образцов, что, естественно, осложняет его широкое использование.

Несмотря на большие различия, два последних метода дают практически одинаковые значения квантового выхода люминесценции. Так, для родамина 6Ж в этаноле $B_{кв}$, определенный по

методу интегрирующей сферы, равен 0,94∓0,02 [12], а калориметрические измерения дают значение для этого же красителя $B_{кв}=0{,}94\pm0{,}01$ [14].

Квантовый выход флуоресценции может быть определен и относительным методом. Его суть заключается в сравнении площади, ограниченной спектром флуоресценции исследуемого вещества, с соответствующей площадью спектра люминесценции эталонного образца и внесения необходимых коррекций. В этом случае $B_{кв}^{изм}$ может быть определен из соотношения

$$B_{кв}^{изм}=B_{кв}^{эт}k_п k_I \int F^{изм}(\lambda)\,d\lambda \Big/ \int F^{эт}(\lambda)\,d\lambda, \qquad (7.3.10)$$

где $k_п$ — коэффициент коррекции на поглощательную способность эталона и образца: $k_п=(C^{эт}\varepsilon^{эт}(\lambda))/(C^{изм}\varepsilon^{изм}(\lambda))$ ($C^{эт}$ и $C^{изм}$ — концентрации эталонного и исследуемого вещества соответственно; $\varepsilon^{эт}(\lambda)$ и $\varepsilon^{изм}(\lambda)$ — коэффициенты экстинкции этих веществ); k_I — коэффициент коррекции интенсивности возбуждающего света, равный отношению интенсивности источника света на длине волны возбуждения к соответствующей величине на длине волны люминесценции; $F^{изм}(\lambda)$ и $F^{эт}(\lambda)$ — функции квантовых интенсивностей люминесценции исследуемого образца и эталона соответственно.

При определении квантовых выходов люминесценции в качестве эталонов можно воспользоваться веществами, данные о которых были представлены в табл. 2.

§ 7.4. Методы определения степени поляризации люминесценции

В основу измерения степени поляризации люминесценции положено соотношение (2.1.3) (для определения степени анизотропии используется соотношение (2.1.4)). Весь процесс измерения сводится к определению световых потоков люминесценции $I_\parallel$ и $I_\perp$. При этом возбуждение может производиться как поляризованным излучением, так и естественным светом. Приборы для измерения степени поляризации получили название поляриметров. Степень поляризации также определяют и на спектрофлуориметрах, снабдив их устройствами, поляризующими свет, — поляризаторами.

Поляризаторы. Поляризатор — это оптическое устройство, на вход которого поступает естественный свет, а на выходе наблюдается поляризованный. В зависимости от типа поляризации выходного излучения поляризаторы разделяются на линейные, циркулярные и эллиптические. В основе работы этих приборов лежат следующие физические явления: двойное лучепреломление, дихроизм (дихроичное поглощение), отражение и рассеяние света. В поляризационных измерениях люминесценции используются поляризаторы, работа которых основана на двух первых оптических явлениях. Кроме того, для измерения степени поляризации люминесценции применяются линейные поляризаторы, которые

обычно называются поляроидами. Поляроид, служащий для получения поляризованного света, называется поляризатором, используемый же для анализа поляризации света — анализатором.

Двойное лучепреломление — это оптическое явление, обусловленное наличием у кристалла различных показателей преломления для двух взаимно перпендикулярных ориентаций плоскости поляризации света. В таких кристаллах падающий световой луч разделяется на два луча — обыкновенный и необыкновенный, которые распространяются в различных направлениях с различ-

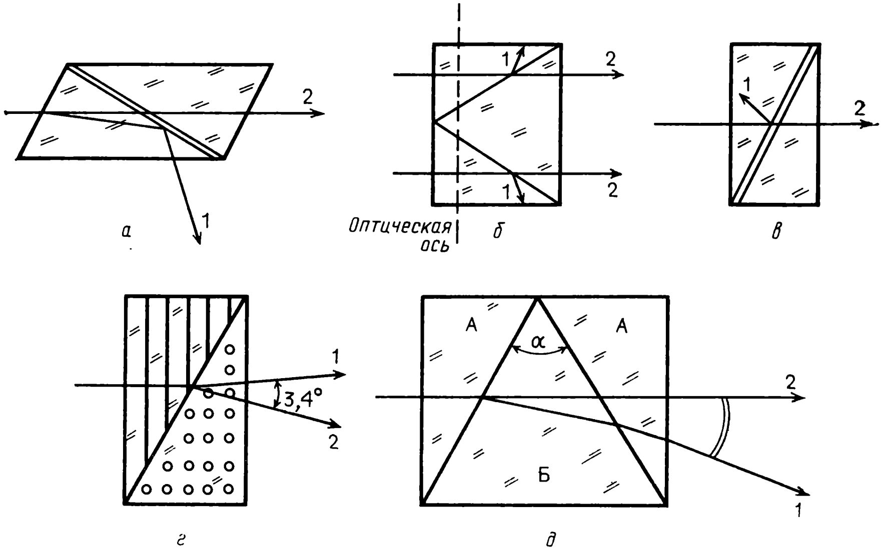


Рис. 144. Поляризаторы: а) призма Николя; б) призма Аренса; в) призма Глана-Томсона; г) призма Волластона; д) призма Аббе: 1 — обыкновенный луч; 2 — необыкновенный луч

ной фазовой скоростью и поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях. Комбинация таких кристаллов будет представлять собой либо поляризационную (когда на выходе имеется один поляризованный луч), либо двоякопреломляющую призму (когда на ее выходе наблюдаются оба луча). Поляризационные призмы позволяют получать высокую степень поляризации света и применяются в наиболее точных измерениях. Первыми поляризационными призмами, получившими распространение в оптике, были призмы Николя. Такая призма представляет собой специально обработанные кристаллы исландского шпата (кристаллы вырезают относительно оптической оси так, как показано на рис. 144), склеенные канадским бальзамом. При соответствующем выборе направления падающего луча обыкновенный луч отводится за счет полного внутреннего отражения от плоскости склейки (рис. 144, а). Призма Аренса состоит из трех призм, сделанных

из исландского шпата и склеенных канадским бальзамом (рис. 144, б). Эта призма отличается от призмы Николя более высокой поляризующей способностью и бо́льшим рабочим полем. Так как канадский бальзам сильно поглощает ультрафиолетовое излучение, то для УФ области спектра используются призмы с воздушной прослойкой. Примером таких призм является призма Глана—Томсона (рис. 144, в). Оптические оси обеих частей призмы перпендикулярны падающему лучу и плоскости чертежа. Двоякопреломляющие призмы показаны на рис. 144, г, д. Призма Волластона состоит из двух прямоугольных призм двупреломляющего кристалла (исландского шпата), склеенных канадским бальзамом. Оптическая ось левой призмы (рис. 144, г) параллельна направлению падающего луча, а оптическая ось правой призмы перпендикулярна плоскости рисунка. В призме Волластона угловое расхождение обыкновенного и необыкновенного лучей невелико (3, 4°). Кроме того, эта призма не работает в ультрафиолетовой части спектра. Для этой спектральной области удобна призма Рошона, которая имеет аналогичное строение, только составляющие ее призмы изготовлены из фторида магния (MgF_2) и находятся на воздушном контакте. Для этой призмы обыкновенный луч отклоняется от необыкновенного почти на 10°. Значительно бо́льший угол расхождения дает призма Аббе (рис. 144, д), которая состоит из трех призм: двух стеклянных (А) призм и призмы из исландского шпата, оптическая ось которой перпендикулярна плоскости чертежа (Б). При увеличении преломляющего угла α призмы Б до 90° можно достигнуть угла расхождения лучей до 23°.

В последнее время широкое применение получили пленочные (дихроичные) поляризаторы. Их основой являются растянутые полимерные пленки, чаще всего это пленки поливинилового спирта (ПВС). Эти материалы помимо того, что обладают двойным лучепреломлением, поглощают излучение с одной из ортогональных поляризаций. Пленочные поляроиды можно разделить на четыре класса.

1. Поляроиды, в которых используются микрокристаллы герапатита (периодидсульфат хинина). Ориентация этих микрокристаллов осуществляется в пленке ацетатцеллюлозы.

2. Пленочные поляроиды, изготовленные из растянутой пленки ПВС, которую затем пропитывают йодом, получая комплексное соединение йода и поливинилового спирта.

3. Пленочные поляроиды, изготовленные из поливинилового спирта, у которого происходит отщепление некоторых атомов методом каталитической гидратации (проводят нагрев листа ПВС в присутствии катализатора). В результате часть спирта превращается в дихроичный поливинилен.

4. Пленочные поляроиды для ИК области спектра, которые представляют собой комбинацию поляроидов типа 2 и 3 (технология изготовления таких поляроидов включает частичную дегидратацию поливинилового спирта с последующей обработкой

йодом). Следует иметь в виду, что основные параметры этих поляризаторов зависят от длины волны. Так как в измерениях степени поляризации используются поляризатор и анализатор, то для характеристики поляроидов вводятся два параметра [14]: пропускание в закрытом состоянии, или коэффициент гашения H_{90} (измерения проводятся для двух скрещенных поляроидов, т. е. когда ось максимального пропускания одного поляроида перпендикулярна такой же оси другого поляроида), и пропускание в открытом состоянии H_0 (когда оси максимального пропускания обоих поляроидов параллельны). На рис. 145 представлены оптические плотности пленочных поляроидов в открытом и закрытом состоянии. Видно, что они существенно зависят от длины волны.

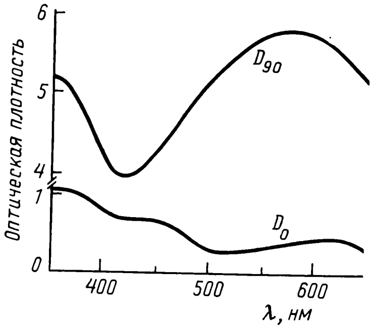


Рис. 145. Оптические плотности в закрытом ($Д_{90}$) и открытом ($Д_0$) состояниях в системе анализатор—поляризатор [16]

При определении степени поляризации излучения пользуются как визуальным, так и фотоэлектрическими методами измерения интенсивности излучения. Мы остановимся на фотоэлектрических методах, так как чувствительность глаза недостаточно высока для регистрации свечения люминесценции. В то же время фотоэлектрическими методами можно устанавливать величину поляризации свечения слабо люминесцирующих объектов и не только в видимой, но и в ультрафиолетовой области спектра.

Фотоэлектрические установки измерения степени поляризации можно разделить на два типа: модуляционный и статический. В первом случае модулируется (т. е. меняется во времени) интенсивность поляризованного света. Это можно осуществить несколькими способами. Самый простой метод модуляции — это вращающийся поляроид — анализатор. Поляроид вращается вокруг своей оси с частотой $f=50$ Гц. В этом случае на приемное устройство будет поступать периодический сигнал с частотой $2f$, интенсивность которого определяется выражением

$$I=\frac{1}{2}(I_{\parallel}+I_{\perp}+\cos[2f(I_{\parallel}-I_{\perp})t]). \qquad (7.4.1)$$

Если приемное устройство снабдить селективным усилителем, то с его помощью можно выделить сигналы, пропорциональные разности $I_{\parallel}—I_{\perp}$ или сумме $I_{\parallel}+I_{\perp}$, и, таким образом, вычислить величину степени поляризации $P=(I_{\parallel}—I_{\perp})/(I_{\parallel}+I_{\perp})$. Чем больше частота модуляции, тем выше точность определения степени поляризации люминесценции. Поэтому выгодно использовать составные поляроиды. Например, применяется поляроид, состоящий из 18 секторов (поляроид склеен из 18 кристаллических пласти-

нок, пропускающих вертикальные и тангенциальные компоненты излучения поочередно). При вращении такого поляризатора частота модуляции сигнала становится равной $9f$.

Метод вращающегося анализатора имеет один недостаток, связанный с тем, что чувствительность ФЭУ меняется с изменением ориентации электрического вектора падающего излучения. Это изменение вызывает дополнительную модуляцию излучения, а следовательно, и дополнительные ошибки в измерениях степени поляризации. Если надо избежать этих дополнительных погрешностей, то используют методы модуляции, в которых анализатор остается неподвижным. При этом вращается либо пластинка $\lambda/2$, помещенная перед анализатором, либо бикварц, который представляет собой пластинку из двух половин, одна из которых изготовлена из лево-, а другая — из правовращающего плоскость поляризации кварца.

Так как механические способы модуляции не позволяют получать высокую частоту модуляции, чаще всего используются электрооптические и магнитооптические методы. Электрооптическая модуляция осуществляется с помощью ячеек Керра и Поккельса. Работа ячейки Керра основана на электрооптическом эффекте Керра, заключающемся в том, что оптически изотропное вещество в электрическом поле приобретает свойства одноосного кристалла с оптической осью, параллельной направлению электрического поля. Оптическая разность фаз $\Delta\varphi$, получающаяся вследствие наведенного двойного лучепреломления, будет

$$\Delta\varphi=2\pi KE^2l, \tag{7.4.2}$$

где E — приложенное электрическое поле, l — длина ячейки Керра, K — постоянная Керра, характеризующая данное нелинейнооптическое вещество. Так как изменение $\Delta\varphi$ пропорционально E^2, то эффект Керра часто называют квадратичным оптическим эффектом. Эффект Керра обладает очень малой инерционностью (оптическая анизотропия запаздывает относительно изменения электрического поля на $\sim 10^{-10}$ с). Поэтому, подавая на обкладки ячейки Керра переменное напряжение большой частоты, можно осуществить высокочастотную модуляцию света.

Для анизотропных веществ (кристаллов) наложение электрического поля вызывает двойное лучепреломление, причем разность показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей прямо пропорциональна напряженности электрического поля. Этот эффект называется эффектом Поккельса. Ячейка (или модулятор) Поккельса состоит из подходящего по свойствам кристалла с электродами на торцах. Важное преимущество ячеек Поккельса по сравнению с ячейками Керра заключается в том, что для получения одинаковой наведенной разности показателей преломления между обыкновенным и необыкновенным лучами к ячейке Поккельса необходимо приложить примерно на порядок меньшую разность потенциалов, чем к ячейке Керра. Поэтому во многих случаях целесообразно пользоваться ячейкой Поккельса.

Работа магнитооптических модуляторов основана на магнитооптическом эффекте Фарадея, заключающемся в том, что при прохождении света через среду, к которой приложено продольное магнитное поле, наблюдается вращение плоскости поляризации. При этом угол поворота плоскости поляризации φ описывается выражением

$$\varphi = VHl, \tag{7.4.3}$$

где V— постоянная Верде (характеристика среды), H — проекция вектора напряженности магнитного поля на направление распространения света, l — длина оптического пути. Магнитооптический модулятор представляет собой стержень из стекла (обычно тяжелый флинт), на который наматывается высокочастотная катушка, создающая магнитное поле внутри материала. На катушку подается переменный электрический ток большой частоты, который меняет напряженность магнитного поля, создаваемого катушкой. Переменное магнитное поле периодически изменяет направление плоскости поляризации падающего света. Направления вращения плоскости поляризации и тока в катушке совпадают.

Статический способ измерения степени поляризации основан на отдельном измерении компонент со взаимно перпендикулярной поляризацией. Для регистрации поляризационных зависимостей люминесценции могут использоваться как одноканальные, так и двухканальные системы. Блок-схема типичной одноканальной системы измерения поляризации люминесценции представлена на рис. 146. Она состоит из источника возбуждающего света, перестраиваемого по частоте, поляризатора $П_1$, обеспечивающего линейную поляризацию возбуждающего излучения, кюветы K, анализатора $П_2$, монохроматора М и ФЭУ. Поворачивая анализатор $П_2$, регистрируются компоненты люминесцентного излучения $I_\parallel$ (компонента, параллельная электрическому вектору возбуждающего света) и $I_\perp$ (перпендикулярная к нему компонента). Возбуждение производится при вертикальном положении поляризатора $П_1$. Предварительно установив зависимость коэффициента поляризационной чувствительности установки $K_y = I_\perp / I_\parallel$ от длины волны (§ 7.1), определяют степень поляризации и анизотропию пропускания по формулам

$$P = \frac{I_\parallel - K_y I_\perp}{I_\parallel + K_y I_\perp}, \quad r = \frac{I_\parallel - K_y I_\perp}{I_\parallel + 2K_y I_\perp}. \tag{7.4.4}$$

Блок-схема типичной двухканальной установки представлена на рис. 146, б. Большим преимуществом двухканальных систем является возможность одновременного определения горизонтальной и вертикальной компонент излучения. Двухканальные установки снабжены двумя приемными устройствами, расположенными под углом 90° к распространению возбуждающего излучения и под углом 180° друг к другу, а также двумя анализаторами $П_2$ и $П_3$;

(рис. 146, б). Причем поляроид $П_2$ пропускает вертикальную компоненту $I_\perp$ (канал 1), а поляроид $П_3$ — горизонтальную $I_\parallel$ (канал 2). Измерения поляризационных характеристик люминесценции проводят следующим образом. Поляризатор возбуждения $П_1$ ставят в вертикальное положение и измеряют отношение $R_в$ сиг-

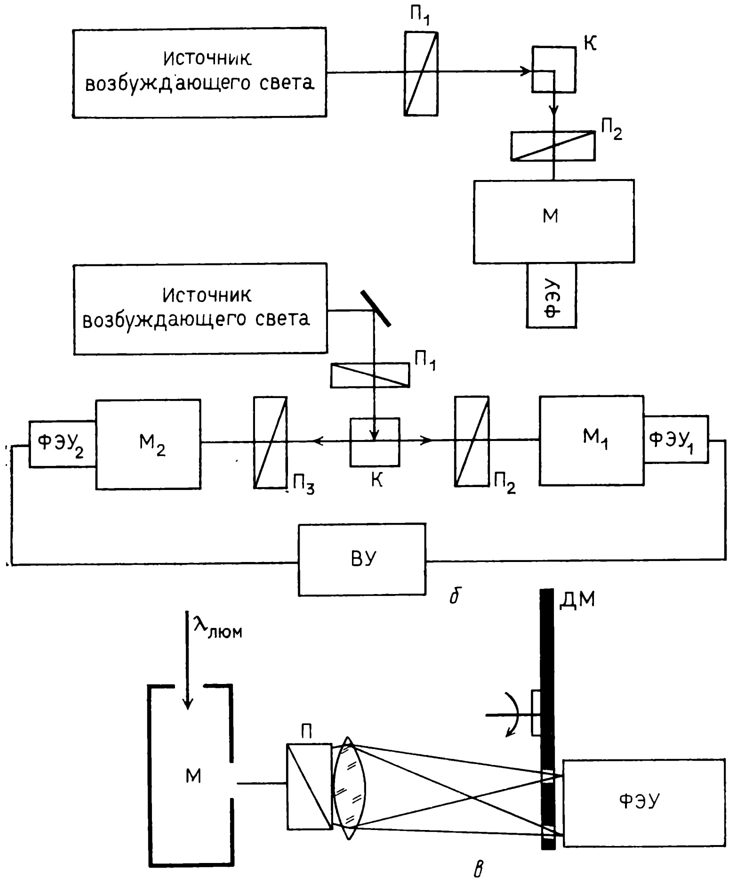


Рис. 146. Различные схемы поляризационных спектрофлуориметров: а) одноканальный; б) двухканальный; в) схема приемной части одноканального поляризационного спектрофлуориметра

налов с канала 2 к сигналу с канала 1 (отношение получают с помощью вычислительного устройства ВУ). Это отношение определяется как

$$R_в = K_\parallel I_\parallel / K_\perp I_\perp, \qquad (7.4.5)$$

где $K_\parallel$ и $K_\perp$ — коэффициенты усиления параллельного и перпен-

дикулярного каналов соответственно. Отношение $K_{\parallel}$ и $K_{\perp}$ может быть определено и другим путем. Для этого с помощью поляроида $П_1$ выделяют горизонтальную составляющую возбуждающего света. В этом случае в обоих каналах будет измеряться компонента $I_{\perp}$ люминесценции (рис. 146, б). Отношение интенсивностей $R_г$, рассчитанное вычислительным устройством, будет равно

$$R_г = K_{\parallel}/K_{\perp}. \qquad (7.4.6)$$

Из (7.4.5) и (7.4.6) получаем

$$R_в/R_г = I_{\parallel}/I_{\perp}. \qquad (7.4.7)$$

Тогда степень поляризации определяется по формуле

$$P = \frac{R_в/R_г - 1}{R_в/R_г + 1}, \qquad (7.4.8)$$

где $R_в$ и $R_г$—величины сигналов, поступающих с вычислительного устройства при вертикальном и горизонтальном положениях вектора возбуждающего света соответственно.

Одновременная запись компонент излучения позволяет избежать экспериментальных погрешностей и существенно экономит время измерения. Вместе с тем двухканальные установки более громоздки и сложны, так как требуют наличия двух монохроматоров и двух приемников излучения. Поэтому при стабильном источнике возбуждающего света измерения степени поляризации обычно проводят на одноканальной установке. Если при этом в таком приборе предусмотреть автоматическую корректировку изменения коэффицента относительного пропускания анализирующего монохроматора для вертикально и горизонтально поляризованного света, то его легко автоматизировать [2]. Схема приемной части такого поляризационного спектрофлуориметра представлена на рис. 146, в. Свет люминесценции диспергируется монохроматором *М* и разлагается на две поляризационные компоненты двоякопреломляющей призмой *П* (призма Волластона, Рошона или Аббе). Оба этих световых пучка модулируются с различными частотами дисковым модулятором (ДМ) и попадают на один фотоумножитель. Такая модуляция обеспечивается различным числом отверстий в диске на определенных расстояниях от его центра, соответствующих пересечению модулятора обыкновенным и необыкновенным лучами, выходящими из призмы *П*. После усиления сигналы переменного тока разделяются и выпрямляются, а затем с помощью вычислительного устройства определяются величины степени поляризации *Р* и анизотропии пропускания *r*.

§ 7.5. Автоматизация люминесцентных измерений

Основной тенденцией в развитии приборов для измерения люминесцентных параметров является их автоматизация с применением ЭВМ. ЭВМ служит как для управления этими приборами,

так и для сбора и обработки информации. Применение ЭВМ для управления спектрофлуориметрами повышает быстродействие измерений, увеличивает их точность, а также уменьшает количество механических узлов в приборе. При обработке информации ЭВМ производит преобразование сигналов, их фильтрацию (ослабление шумов), коррекцию и сглаживание спектров, а также различные действия над спектрами (сложение, вычитание, умножение, деление, логарифмирование и т. д.). Таким образом, система ЭВМ — спектрофлуориметр создает новые возможности для флуоресцентной спектроскопии. Поэтому в настоящее время все выпускаемые промышленностью спектрофлуориметры либо оснащены ЭВМ, либо могут быть подключены к ним. Естественно, что для различных флуоресцентных измерений (спектры люминесценции, среднее время жизни возбужденного состояния, поляризация и т. д.) существует своя специфика при соединении ЭВМ со спектральными приборами и приемниками излучения. Поэтому мы рассмотрим обобщенную структурную схему автоматизации спектральных флуоресцентных приборов (рис. 147).

Свет от источника возбуждающего излучения (ИВИ) подается на монохроматор M_1. На схеме не показан узел управления источником возбуждения, так как в большинстве приборов используется обычно один источник — ксеноновая лампа. Однако при наличии нескольких источников возбуждения в установке ЭВМ может взять на себя управление их работой. В этом случае осуществляется автоматический ввод того или иного источника в зависимости от спектрального диапазона, в котором происходит сканирование монохроматора M_1. Регулятором здесь служит переключающее устройство, а датчик положения сигнализирует о выполнении команды с ЭВМ. Управление монохроматором M_1 осуществляется через такие его узлы, как входная и выходная щели и диспергирующий элемент. Ширина щелей меняется так, чтобы поддерживалась постоянная энергия излучения возбуждающего света (осуществляется коррекция спектра возбуждения). Изменением положения диспергирующего элемента осуществляется сканирование спектра возбуждения. Для управления щелью и диспергирующим элементом применяются шаговые двигатели. В качестве датчиков положения используются фотоэлектрические датчики или позиционные датчики «угол-код», которые преобразуют значение угла поворота в цифровой код. Сканирование спектра происходит по соответствующей программе, задаваемой ЭВМ. После монохроматора помещается набор фильтров Φ_1, служащий для разделения порядков дифракции диспергирующего элемента. Так как для различных областей требуются разные фильтры, то по команде ЭВМ с помощью регулятора положения (обычно сделан на основе электромагнитного механизма) осуществляется их смена. При этом с датчика положения в ЭВМ поступает сигнал о выполнении команды. Возбуждающий свет подается на образец, который находится в кюветном отделении K. Для ускорения измерений, особенно при люминесцентном анализе, необхо-

дима смена образцов. Эту функцию может взять на себя ЭВМ. Образцы помещаются в кюветодержатель, представляющий собой цилиндрическую обойму, при повороте которой очередной образец попадает в пучок возбуждающего света (рис. 147). Количество

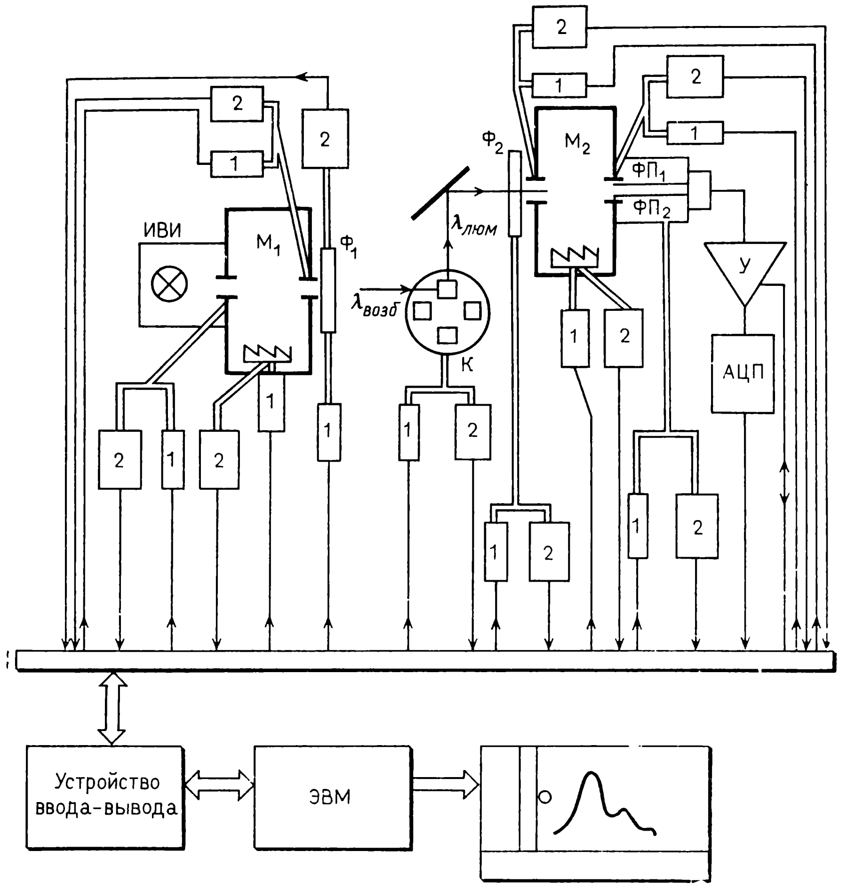


Рис. 147. Структурная схема автоматизации спектрофлуориметра: ИВИ — источник возбуждающего излучения; M_1, M_2 — монохроматоры; $Ф_1$, $Ф_2$ — светофильтры; *К* — кюветное отделение; $ФП_1$, $ФП_2$ — фотоприемники; *У* — усилитель; *АЦП* — аналогоцифровой преобразователь: 1 — регулятор положения (шаговый двигатель); 2 — датчик положения

образцов в обойме может достигать сотни. Поворот обоймы осуществляется регулятором положения — электромагнитным механизмом, управление которого осуществляется ЭВМ. Положение кюветодержателя фиксируется с помощью механического контакта или фотоэлектрического датчика.

Свет люминесценции образца направляется через фильтр $Ф_2$ и монохроматор M_2 на фотоприемник. Управление фильтрами и монохроматором M_2 проводится по аналогичной рассмотренной выше схеме для фильтров $Ф_1$ и монохроматора M_1. На рис. 147 показаны приемники света. Их может быть несколько. Управление ими также осуществляется механическим или электрическим способами. При механическом управлении осуществляется ввод того или иного приемника в световой пучок. При электрическом — обеспечивается их подключение к регистрирующей системе. При многоканальной регистрации спектров ЭВМ также производит управление многоканальными приемниками (§ 6.6). Сигнал с фотоприемника поступает на управляемый ЭВМ усилитель Y, где регулируется коэффициент усиления в зависимости от длины волны излучения (производится коррекция спектра люминесценции). Усиленный сигнал направляется на аналого-цифровой преобразователь (АЦП), после которого в цифровом коде с помощью устройства ввода—вывода поступает в ЭВМ. После обработки информации результаты измерения выводятся на графический дисплей. Эта же информация может храниться в памяти ЭВМ, а также быть записана на магнитные диски. Это позволяет создать не только банк программ для решения спектральных задач, но и банк экспериментальных данных. При сложных спектральных расчетах обработку результатов флуоресцентных измерений можно проводить в два этапа. На первом этапе с помощью микро-ЭВМ проводят эксперимент, накопление и предварительную обработку данных. Дальнейшая их обработка производится на втором этапе с помощью большой ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1987.
2. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
3. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1986.
4. Вихорев А. И.//ПТЭ. 1979. № 1. С. 175.
5. Сенаторова Н. Р.//ПТЭ. 1979. № 6. С. 134.
6. Шерклифф У. Поляризованный свет. Получение и использование. М.: Мир, 1965.
7. Левшин Л. В., Наумов А. В., Салецкий А. М., Южаков В. И.// //ПТЭ. 1984, № 4. С. 216.
8. Каралис В. Н., Корнеева Э. А. Аппаратура для флуоресцентного анализа. М.: Изд-во стандартов, 1970.
9. Практикум по спектроскопии (под ред. Л. В. Левшина). М.: Изд-во МГУ, 1976.
10. Вавилов С. И. Собр. соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
11. Галанин М. Д. и др.//Оптика и спектр. 1982. Т. 53, № 4. С. 268.
12. Аленцев М. Н.//ЖЭТФ. 1951. Т. 21, вып. 2. С. 133.
13. Бутеин А. В., Коган Б. Я., Гундобин Н. В. Оптика и спектр. 1979. Т. 47, № 5. С. 1022.
14. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т. 1. М.: Мир, 1985.

ГЛАВА 8

ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

§ 8.1. Методы измерения времени затухания флуоресценции в наносекундном диапазоне

Время затухания флуоресценции вещества представляет собой средний промежуток времени, в течение которого молекула остается в возбужденном состоянии, прежде чем вернуться в основное состояние. Измерения времени затухания флуоресценции в диапазоне микро- или миллисекунд не представляют сложности и могут быть выполнены методом спектрофотометрии, который будет рассмотрен в гл. 9. Однако большинство флуоресцирующих веществ имеет время затухания свечения $\sim 10^{-8}$—10^{-10} с. Измерения в этом временном интервале уже требуют сложной экспериментальной техники. В настоящее время изучение временных характеристик короткоживущих электронно-возбужденных состояний молекул (τ_0) в наносекундном диапазоне проводится в основном с помощью двух методов: фазомодуляционного (или гармонического) и импульсного.

Фазомодуляционный метод основан на том, что молекулы, возбужденные синусоидально модулированным светом, будут иметь флуоресценцию с той же частотой модуляции, но сдвинутую по фазе относительно возбуждающего излучения. В этом методе кривая затухания флуоресценции не регистрируется, а для расчета времени затухания флуоресценции используется информация, получаемая с помощью фазового флуорометра — прибора, с помощью которого осуществляется реализация фазомодуляционного метода измерения τ_0. Если интенсивность возбуждающего света описывается функцией $L(t)$, то интенсивность флуоресценции системы $F(t)$ будет характеризоваться интегралом [1]:

$$F(t) = \int_0^{\infty} i(t')\,L(t-t')\,dt', \tag{8.1.1}$$

где $i(t)$ — характеристическая функция флуоресценции (зависимость от времени интенсивности флуоресценции, возбужденной коротким δ-импульсом). Интенсивность возбуждающего света $L(t)$ является периодической функцией, которую можно разложить в ряд Фурье:

$$L(t) = c_0\left\{1 - \sum_j c_j \exp\left[i(\omega_j t + \theta_j)\right]\right\}, \tag{8.1.2}$$

где ω_j, c_j, θ_j — циклическая частота, относительная амплитуда и фаза j-й компоненты, c_0 — константа. Для молекулярной флуо-

ресценции характеристическая функция представляет собой экспоненту (гл. 3):

$$i(t) = i_n \exp(-t/\tau_0). \quad (8.1.3)$$

Поэтому интенсивность флуоресценции, возбуждаемой световым импульсом, интенсивность которого характеризуется зависимостью (8.1.2), будет определяться выражением

$$F_n(t) = c_0 i_n \tau_0 \left\{ 1 + \sum_j \left(\frac{1}{1 + i\omega_j \tau_0} \right) c_j \exp\left[i(\omega_j t + \theta_j) \right] \right\}. \quad (8.1.4)$$

Таким образом, величина интенсивности флуоресценции представляется рядом Фурье, аналогичным ряду Фурье для $L(t)$. Из-за наличия конечной величины времени жизни возбужденного состояния модулированная люминесценция отстает по фазе от возбуждающего света на угол φ, равный

$$\varphi = \operatorname{arctg}(\omega\tau_0). \quad (8.1.5)$$

Кроме того, относительная амплитуда люминесценции ($A_4 - A_2$) меньше амплитуды возбуждающего света ($A_3 - A_1$) (рис. 148). Время затухания флуоресценции τ_0 может быть определено как из измеренной разности фаз φ по формуле (8.1.5), так и из величины относительного коэффициента модуляции свечения молекул m (рис. 162):

$$m = \frac{A_4 - A_2}{A_4 + A_2} \Big/ \frac{A_3 - A_1}{A_3 + A_1} = \cos\varphi = \left[1 + \omega^2\tau_0^2\right]^{-1/2}. \quad (8.1.6)$$

Блок-схема фазового флуорометра показана на рис. 149. Для осуществления измерений методом фазового сдвига требуются модулированный источник возбуждения и фазочувствительная система регистрации. Модуляция света может осуществляться либо подачей на лампу питающего напряжения, меняющегося по гармоническому закону, либо путем пропускания непрерывного излучения через модулятор. В качестве модуляторов света используются ячейки Керра и Поккельса (§ 7.4). Часто для этих целей применяются ультразвуковые модуляторы [2]. Такой модулятор состоит из кварцевого кристалла, помещенного в резервуар, содержащий водно-спиртовую смесь, в котором с противоположной от кристалла стороны находится отражатель. Модуляция света осуществляется в результате периодического пространственного изменения коэффициента преломления смеси, обусловленного разностью давления в стоячей волне. Стоячая волна образуется между вибрирующим кристаллом и отражающей пластиной. Применяются также модуляторы с пьзоэлектрическими преобразователями. В таких модуляторах пьезоэлектрический преобразователь возбуждает в кристалле кварца ультразвуковую стоячую волну, которая модулирует интенсивность излучения.

Время жизни возбужденного состояния молекул измеряется по тем изменениям в задержке, которые требуются для того, чтобы обеспечить постоянство разности фаз между сигналом от возбуждающей вспышки и сигналом от флуоресценции исследуемого образца. Отсчет ведется от начального сдвига фаз между возбуждающим светом и светом, проходящим через рассеивающее вещество, которое помещается вместо образца. После этого рассеивающее вещество заменяется флуоресцирующим образцом, который вызывает дополнительный сдвиг фазы φ. Этот сдвиг фазы измеряется, и с помощью выражения (8.1.5) определяется значение τ_0. Однако это соотношение предполагает, что флуоресценция образца затухает экспоненциально с единственной константой скорости, что позволяет использовать этот метод только для однородных растворов, в которых отсутствуют различные процессы тушения флуоресценции (например, в результате переноса энергии электронного возбуждения).

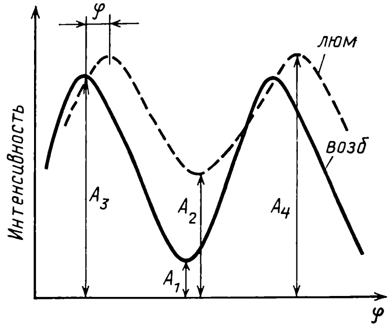


Рис. 148. Графическое представление зависимостей в фазомодуляционном методе измерения среднего времени жизни возбужденных состояний молекул

Для определения измеряемого фазового сдвига φ необходимо правильно выбрать частоту модуляции. Так как в фазовых флуорометрах чаще всего используются ультразвуковые модуляторы, то эта частота фиксированная (кристалл кварца может работать на нескольких определенных частотах: основной и одной или двух ее гармониках). Для измерения времени затухания люминесценции в диапазоне $\sim 10^{-8}$—10^{-10} с применяются частоты 2—10 Мгц. В связи с тем что на этих частотах измерение сдвига фаз представляет собой сложную экспериментальную задачу, ее определение производится после преобразования частоты. Такое преобразование осуществляется непосредственно в фотоумножителях путем модулирования на более низкой частоте их коэффициента усиления. При этом получаемые низкочастотные системы содержат ту же информацию, что и исходные высокочастотные сигналы.

Импульсные измерения времени затухания флуоресценции. Для возбуждения флуоресценции в этом случае используются импульсные источники света. Исследуемая флуоресценция попадает на фотокатод ФЭУ с высоким временным разрешением и регистрируется прибором, например осциллографом. Выше уже отмечалось, что характеристическая функция флуоресценции системы $i(t)$ определяется как интенсивность флуоресценции, возбуждаемой в момент времени $t=0$ δ-образным импульсом света. Аппаратурная характеристическая функция $I(t)$ изменяет вид

этой функции так, что наблюдаемая интенсивность флуоресценции в момент времени t определяется интегралом

$$F(t) = \int_0^t I(t')\, i(t-t')\, dt'. \qquad (8.1.7)$$

Функция $I(t')$ определяется временной характеристикой регистрирующей системы и формой возбуждающего света. Существует несколько методов расчета характеристической функции флуо-

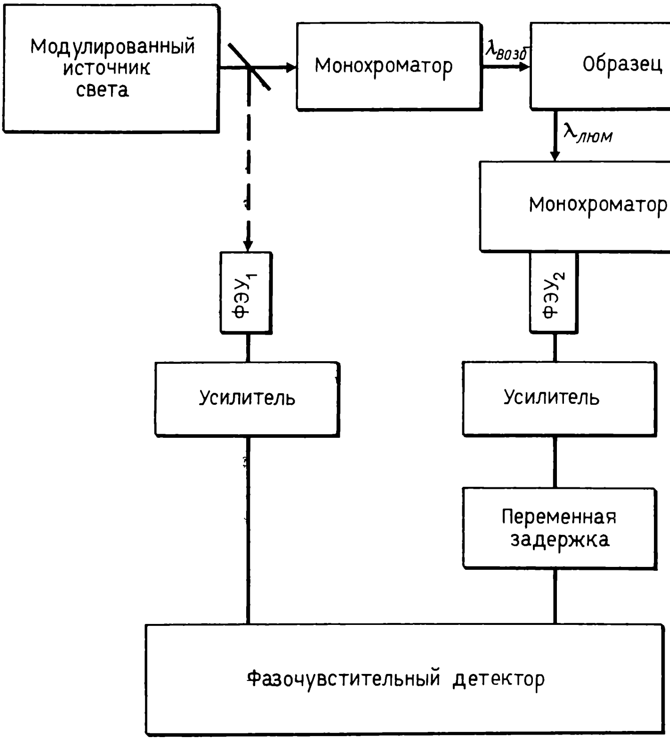


Рис. 149. Блок-схема фазового флуорометра

ресценции из измерения кривых затухания $F(t)$ и профиля $I(t')$. Например, с помощью так называемого метода моментов было получено [1]

$$\tau_0 = \sqrt{\tau_f^2 - \tau_I^2}, \qquad (8.1.8)$$

где τ_0 — среднее время жизни возбужденного состояния молекулы, τ_f — среднее время жизни возбужденного состояния молекулы, определенное с помощью системы регистрации, τ_I — постоянная времени прибора.

Из сказанного следует, что результаты измерения временных характеристик флуоресценции зависят от временного разрешения установки; τ_i зависит от формы импульса возбуждающего света и временного разрешения ФЭУ. Современные ФЭУ обеспечивают временное разрешение ~0,5 нс. Поэтому, чтобы реализовать временное разрешение системы регистрации, необходимо, чтобы импульс возбуждающего света был короче 1 нс. Для этого используются импульсные лампы, наполненные азотом или водородом, и электрический разряд в воздухе [3]. Импульсные лампы отличаются не только газом-наполнителем, но и режимом работы. Различают лампы, работающие в режиме релаксационных колебаний (самопроизвольного включения), и лампы с внешним запуском. В самопроизвольно включающихся импульсных лампах вспышка происходит тогда, когда ее электроды заряжены до напряжения пробоя, которое зависит от расстояния между электродами и давления наполненного газа. На рис. 150 представлена схема такой лампы. Во всех таких лампах заряд паразитной (образованной ее электродами), либо добавочной емкости производится через резистор R. Затем происходит разряд через разрядный промежуток d. Длительность вспышки пропорциональна произведению RC. Поэтому для ее сокращения необходимо уменьшить емкость конденсатора C или R. Если в лампе используется паразитная емкость, то тогда вместо одного резистора R используется два R_1 и R_2 (рис. 150), сопротивление одного из которых незначительно. Увеличение дополнительной емкости приводит к возрастанию длительности возбуждающего света. Использование только паразитной емкости лампы сильно уменьшает интенсивность ее вспышки. Так, например, при напряжении питания $U=10$ кВ и длительности $\tau=10^{-9}$ с (обычная длительность таких ламп) максимальная энергия импульса оказывается равной 10^{-3} Дж, а энергия полезной световой отдачи будет еще меньше. Поэтому для регистрации флуоресценции с возбуждением от импульсных ламп требуется чувствительная электронная аппаратура.

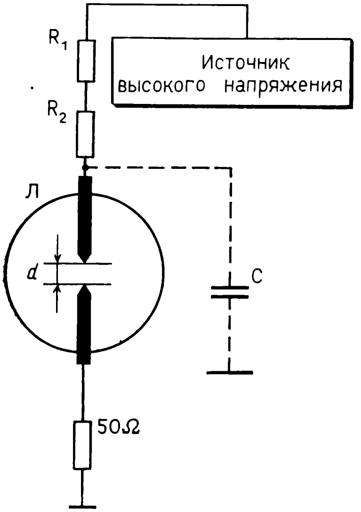


Рис. 150. Схема произвольно включающейся импульсной лампы

В самопроизвольно включающихся импульсных лампах число импульсов в секунду определяется емкостью лампы и напряжением пробоя, в результате чего отсутствует возможность управ-

ления ими. По этой причине этот тип импульсных ламп не получил широкого распространения. Чаще всего используются управляемые лампы, в которых процесс разряда регистрируется тира-

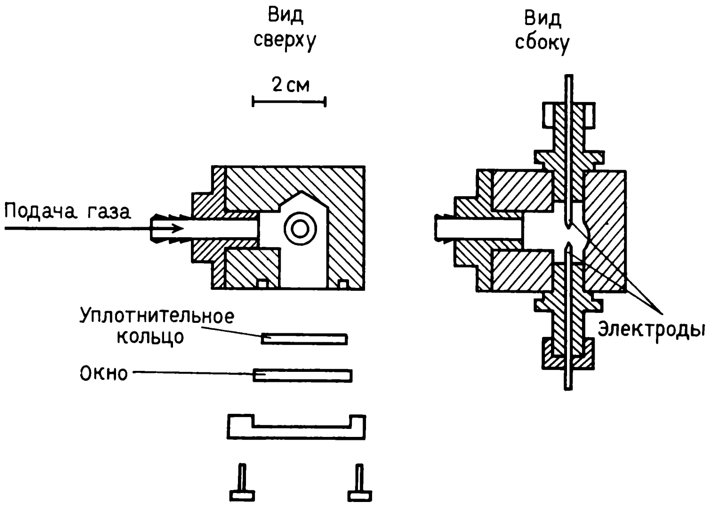


Рис. 151. Схема лампы низкого давления с внешним запуском

троном. Частота импульсов контролируется независимо от величины емкости, газа и его давления. Лампы с внешним запуском работают при низком давлении (<1 атм). Конструкция такой лампы показана на рис. 151 [3]. Спектр ее излучения определяется наполняющим газом (H_2, N_2, D_2 или воздух). На рис. 152 показан спектр излучения импульсной лампы, наполненной азотом (кривая 1) и дейтерием (кривая 2) [4]. Лампы низкого давления работают при напряжении $\leqslant 15$ кВ и запускаются тиратроном. Схема такого запуска представлена на рис. 153. На один из электродов лампы (*Л*) подается высокое напряжение, другой электрод лампы заземляется через тиратрон (*Т*), на сетку которого подается импульс с требуемой частотой.

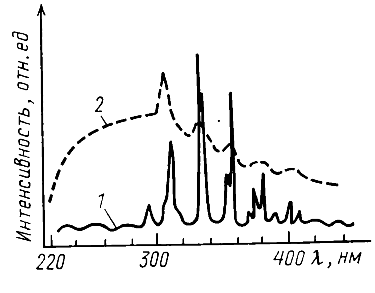


Рис. 152. Спектр излучения импульсной лампы, наполненной азотом (1) или дейтерием (2, масштаб ×100)

Выше отмечалось, что для надежной регистрации флуоресценции различных молекул необходимо обеспечить достаточно мощные возбуждающие импульсные световые потоки. Источниками, удовлетворяющими этим требованиям, стали импульсные ла-

зеры. Это лазеры на азоте (длительность импульса ~1 нс) и лазеры, работающие в режиме синхронизации мод (длительность импульса может достигать десятков пикосекунд). Можно получать субнаносекундные световые импульсы, используя лазеры на красителях, накачиваемые другими лазерами. Методы получения сверхкоротких лазерных импульсов будут рассмотрены в § 8.2.

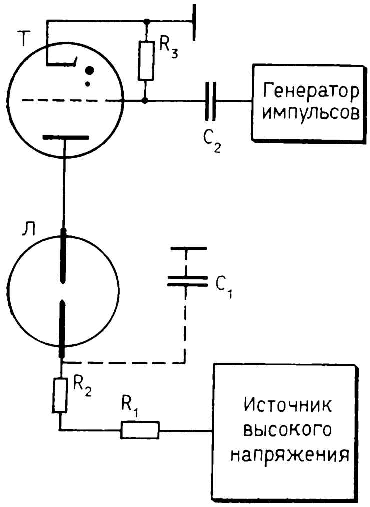


Рис. 153. Электрическая схема питания импульсной лампы: *Л* — лампа; *Т* — тиратрон

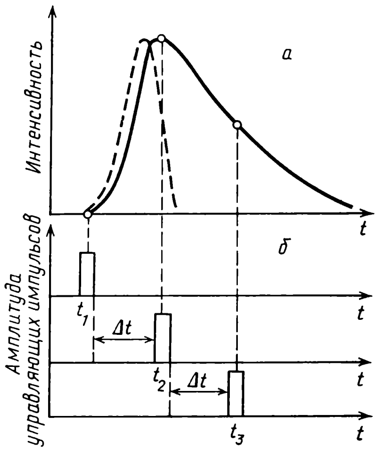


Рис. 154. Графическое представление импульсного стробоскопического метода: а) измеряемая кинетическая кривая затухания флуоресценции (—), (- - - -) — кинетика затухания возбуждающего импульса света; б) положение стробимпульсов

В импульсных флуорометрах при использовании только одного возбуждающего импульса возникает трудность измерения полной кинетики затухания. Такие измерения требуют системы регистрации с большим коэффициентом усиления и высоким временным разрешением. Чтобы обойти эту трудность, возбуждение образца проводят повторяющимися импульсами, при этом регистрация свечения осуществляется либо стробоскопическим методом, либо методом счета скоррелированных фотонов. Для реализации стробоскопического метода необходимо многократное повторение кинетической кривой регистрируемого процесса. На рис. 154, а представлена такая кинетическая кривая (пунктиром отмечен импульс возбуждающего света). После каждой возбуждающей вспышки включается регистрирующая система (на время много короче времени затухания флуоресценции). Причем каждый раз, когда возбуждающий импульс запускает регистрирующую систему, она

измеряет амплитуду сигнала флуоресценции через время Δt после предыдущего измерения (рис. 154,*б*). После большого числа повторяющихся вспышек получают отдельные участки кривой затухания, а затем проводят ее анализ. Периодическое подключение регистрирующей системы может производиться двумя способами. Первый — подключение ФЭУ, которое осуществляется подачей импульса высокого отрицательного напряжения на цепочку его динодов. Второй способ — использование стробоскопического ос-

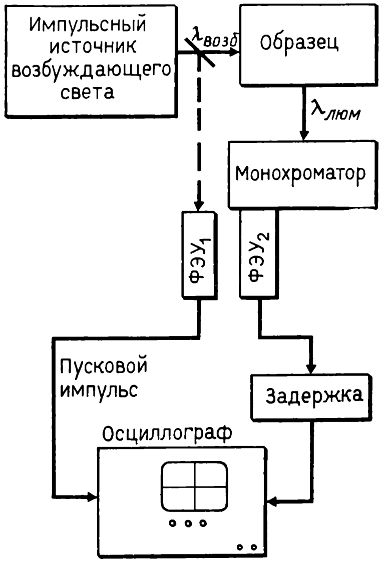


Рис. 155. Блок-схема импульсного флуорометра, собранного на основе стробоскопического осциллографа

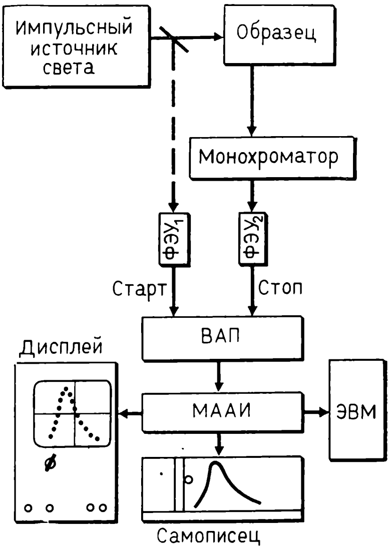


Рис. 156. Блок-схема наносекундного флуорометра, работающего в режиме счета одиночных фотонов

циллографа. В этом случае коэффициент усиления ФЭУ остается постоянным, а осциллограф регистрирует сигнал с ФЭУ через различные промежутки времени после возбуждающего импульса. Блок-схема установки для измерения времени затухания флуоресценции, собранной на основе стробоскопического осциллографа, представлена на рис. 155.

Другим методом измерения затухания флуоресценции при ее возбуждении повторяющимися импульсами света является метод счета одиночных фотонов. Он основан на предположении, что вероятность распределения излучения одиночных фотонов в различные промежутки времени такая же, как и вероятность распределения излучения всех фотонов, испущенных в результате возбуждения. Поэтому в этом методе измеряется время испускания отдельных фотонов. При этом флуоресцирующие молекулы возбуж-

даются световым импульсом и регистрируется время между возбуждающим импульсом и появлением первого зарегистрированного фотона. Блок-схема прибора для измерения времени затухания люминесценции методом счета одиночных фотонов представлена на рис. 156. Свет импульсной лампы или лазера регистрируется $ФЭУ_1$, импульс тока с которого (так называемый старт-импульс) запускает время-амплитудный преобразователь (ВАП). Первый фотон флуоресценции, зарегистрированный $ФЭУ_2$, останавливает преобразователь временного интервала в амплитуду (поэтому импульс с $ФЭУ_2$ называется стоп-импульсом).

Упрощенная схема, иллюстрирующая принцип действия ВАП, изображена на рис. 157. При подаче старт-импульса RC цепочка подключается к питающему напряжению U, начинается заряд конденсатора C, который может длиться до окончания стартового импульса t_1 (при этом конденсатор зарядится до напряжения U_1 (рис. 157)). В момент времени t_1 питающее напряжение отключается и происходит разряд конденсатора C. Если при этом через промежуток времени t_2 $ФЭУ_2$ зарегистрирует фотон, то его анодный импульс (стоп-импульс) отключит цепочку RC от питающего напряжения: на выходе ВАП устанавливается напряжение U_2 (рис. 157). Вследствие того что для работы время-амплитудного преобразователя используют начальную часть экспоненты заряда конденсатора C, его выходной сигнал прямо пропорционален интервалу времени между сигналами запуска и остановки. При этом, если за время t_1 $ФЭУ_2$ не зарегистрировал фотон флуоресценции (за время t_1 отсутствует стоп-импульс), в ВАП устанавливается нуль. С время-амплитудного преобразователя сигналы с определенной амплитудой поступают на многоканальный амплитудный анализатор импульсов (МААИ) (рис. 156). Каждый канал МААИ регистрирует импульсы определенной амплитуды (определенного временного интервала). Так, например, если анализатор состоит из 50 каналов, а максимальное напряжение, выдаваемое ВАП (соответствующее временному интервалу t_1), равно 5 В, то ширина его канала будет равна $\Delta U=0{,}1$ В (в секундах $\Delta t=50/t_1$). В этом случае десятый канал МААИ будет регистрировать импульсы с амплитудой 1 В, пятнадцатый — 1,5 В и т. д.

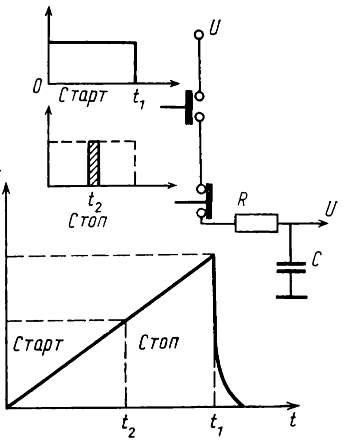


Рис. 157. Упрощенная схема работы время-амплитудного преобразователя

В многоканальном амплитудном анализаторе происходит запоминание числа импульсов определенной амплитуды. Такое накопление данных будет продолжаться до тех пор, пока не будет

зарегистрировано большое число ($\sim 10^5$) фотонов. При этом число отсчетов в каждом канале МААИ пропорционально интенсивности флуоресценции. Информация о кинетике флуоресценции, находящаяся в памяти МААИ, может потом вводиться для обработки в ЭВМ и выводиться на дисплей и на двухкоординатный самописец.

§ 8.2. Методы измерения времени затухания флуоресценции с пикосекундным разрешением

Одной из основных задач флуоресцентной спектроскопии является изучение релаксации энергии в возбужденных молекулярных системах, которая может осуществляться безызлучательным и излучательным путем. Происходящие в этом случае такие процессы, как перенос электрона и протона, а также межмолекулярный и внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения, происходят за время порядка пикосекунд. Поэтому следующим шагом в развитии флуоресцентной спектроскопии стала разработка методов измерения времен затухания свечения с пикосекундным разрешением. Такие измерения требуют наличия как пикосекундных источников света, так и регистрирующих систем с временным разрешением порядка десяти пикосекунд.

Пикосекундные источники света. Получение пикосекундных импульсов света стало возможным только после создания лазерных источников излучения. В лазерах за счет синхронизации мод (§ 6.3) возможно получить короткие пикосекундные импульсы света. Лазерное излучение в режиме синхронизации мод представляет собой цуги сверхкоротких импульсов (пичков), которые следуют друг за другом с интервалом, равным времени двойного пробега света через резонатор. Рассмотрим такие лазерные устройства. При этом остановимся лишь на лазерах с пассивной модуляцией, с помощью которых можно получать световые импульсы длительностью ~ 10 пс. Поэтому методы активной синхронизации мод (с помощью ячеек Поккельса, Керра и т. д.) рассматриваться не будут, так как с их помощью еще не удалось получить импульсы такой малой длительности. Для этих целей не подходят также газовые лазеры с синхронизацией мод, в которых были получены импульсы только с длительностью ~ 100 пс.

Существует два основных класса лазерных систем, в которых с помощью метода синхронизации мод удается получать пикосекундные импульсы [5]: 1) твердотельные (рубин, неодим) лазеры; 2) стационарные или квазистационарные лазеры на красителях. Во всех этих лазерных системах применяются пассивные модуляторы в виде растворов красителей. На рис. 158 представлена схема резонатора лазера с пассивной синхронизацией мод. Для надежной генерации сверхкоротких импульсов света, кювета с насыщающим красителем должна находиться в оптическом контакте с зеркалом. Такое расположение модулятора обеспечивает наиболее эффективную синхронизацию мод. Установлено, что

главную роль в синхронизации мод играет тонкий слой красителя, непосредственно прилегающий к зеркалу, и самые короткие импульсы возникают при использовании тонких (несколько микрометров) кювет. Кроме того, в твердотельных лазерах для надежной синхронизации мод необходимо выполнение и других условий (минимальные тепловые искажения в стержне лазера, его работа вблизи порогового режима и т. д.).

Форма и длительность отдельных импульсов в цуге не остаются постоянными — по мере продвижения к следующим импульсам цуга их длительность заметно возрастает, при этом может наблюдаться субструктура импульса (длительность импульса от начала до конца цуга может увеличиваться до 30%). Поэтому для корректных применений таких источников света необходимо выделять одиночный импульс света. Это может быть осуществлено с помощью ячейки Поккельса (§ 7.4). Для этого ячейку Поккельса располагают между двумя скрещенными поляроидами, которые не пропускают свет. При подаче на ячейку высокого напряжения она поворачивает плоскость поляризации проходящего светового импульса на 90°, и он проходит через второй поляроид. В качестве источников высокого напряжения применяют высоковольтные разрядники или системы запуска на основе фотодиода. Для запуска этих систем используется небольшая часть лазерного излучения (обычно система запуска срабатывает под воздействием одного из первых импульсов цуга). С помощью соответствующей оптической или электрической задержек можно выделить любой импульс из цуга лазерного излучения [14].

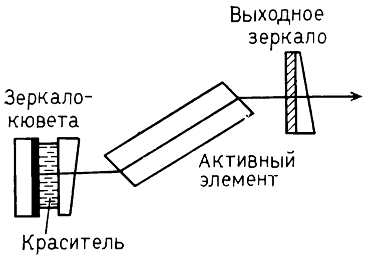


Рис. 158. Схема лазерного затвора для генерации пассивной синхронизацией мод

Другими источниками пикосекундных импульсов являются лазеры на красителях (§ 6.3) как при ламповой, так и при когерентной накачке. Синхронизация мод в лазере на красителях с ламповой накачкой осуществляется заменой 100%-ноотражающего зеркала на зеркало—кювету в соответствии со схемой, представленной на рис. 158 [6]. Активным элементом служит кварцевая трубка, через которую протекает краситель, однородно накачиваемый одной или двумя импульсными ксеноновыми лампами. Длительность их вспышки ~1 мкс. Кювета с раствором насыщающегося красителя имеет оптический контакт с 100%-ноотражающим зеркалом. В результате резонатор такого лазера содержит два красителя — один в качестве активного элемента (например, широко распространенный родамин 6Ж), другой в качестве пассивного модулятора (для родамина 6Ж обычно используют раствор 3,3-диэтилдикарбоцианиниодида (DODCI)). С по-

мощью таких лазеров были получены световые импульсы длительностью 5 пс. Если в резонатор такого лазера поместить эталон Фабри—Перо, то полоса его генерации сужается и появляется возможность плавной перестройки длины волны генерации. При этом по мере уменьшения длины волны лазерного излучения длительность импульса в цуге возрастает. В настоящее время получено большое количество пар красителей (лазерный и соответствующий насыщающийся поглотитель), позволяющих перекрыть диапазон длин волн генерации от 475 до 805 нм с длительностью импульса порядка единиц пикосекунд [5].

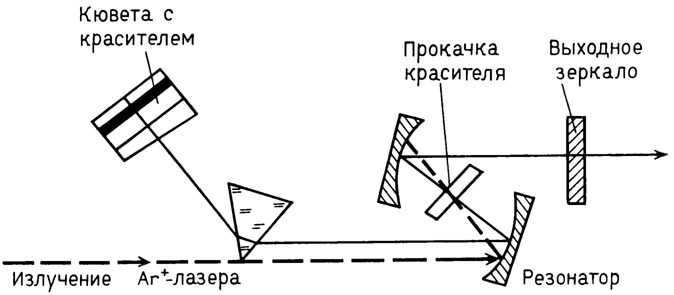


Рис. 159. Схема непрерывного лазера на красителях с пассивной синхронизацией мод

Схема непрерывного лазера на красителях с пассивной синхронизацией мод представлена на рис. 159. Для этой системы раствор насыщающегося красителя прокачивается в узком канале, образованном 100%-ноотражающим зеркалом и окном ячейки. Раствор лазерного красителя прокачивается через кварцевую кювету, находящуюся в середине резонатора. Для лазера с красителями родамин 6Ж и DODCI (при толщине ячейки поглотителя 0,5 мм) были получены импульсы с длительностью ~ 1 пс. По мере уменьшения толщины ячейки с DODCI до 0,2 мм длительность импульса сокращалась до ~0,3 пс [4]. При этом длительность импульса и его стабильность не зависели от уровня накачки. В таком лазере могла осуществляться перестройка длин волн генерации в диапазоне 598—615 нм.

Пикосекундные импульсы можно получать не только с ячейками насыщающегося красителя, находящимися в контакте с зеркалом, но и с красителем, свободно текущем в кювете, помещенной в резонаторе лазера. Однако в этом случае моноимпульсы получаются только при работе лазера вблизи порога генерации.

В настоящее время наиболее распространенным перестраиваемым пикосекундным лазером является лазер на красителях, синхронно накачиваемый цугом субнаносекундных импульсов, генерируемых аргоновым лазером. Если длину резонатора лазера на красителях выбрать равной или кратной длине резонатора ла-

зера накачки (аргонового лазера), то удается синхронизировать усиление лазера на красителях с частотой повторения импульсов лазера накачки, в результате чего в лазере на красителях генерируется цуг сверхкоротких световых импульсов. Длительность импульса синхронно накачиваемого лазера на красителях составляет порядка нескольких пикосекунд (лучшие образцы таких лазеров позволяют получать импульсы ~0,6 пс). При этом накачка осуществляется аргоновым лазером с синхронизированными модами (длительность импульса ~200 пс). В лазерах с синхронной накачкой можно выделить одиночный импульс, для чего в его резонатор помещают высокоэффективный акусто-оптический модулятор, который модулирует интенсивность излучения внутри резонатора (так называемая система подавления резонатора). С помощью такой системы уменьшают частоту повторения импульсов лазера на красителях. При этом за счет того, что во время такого импульса выводится большая часть энергии, накопленной в резонаторе (по сравнению с энергией импульса в цуге), выделенный таким образом световой импульс имеет большую мощность. Такие мощные пикосекундные импульсы могут быть использованы для целей флуоресцентной спектроскопии.

Измерение кинетических характеристик флуоресценции с пикосекундным временным разрешением. Существует несколько методов измерения свечения в пикосекундном диапазоне времени. Рассмотрим основные из них. В методе, основанном на стробировании света, используется оптический затвор Керра. На рис. 160

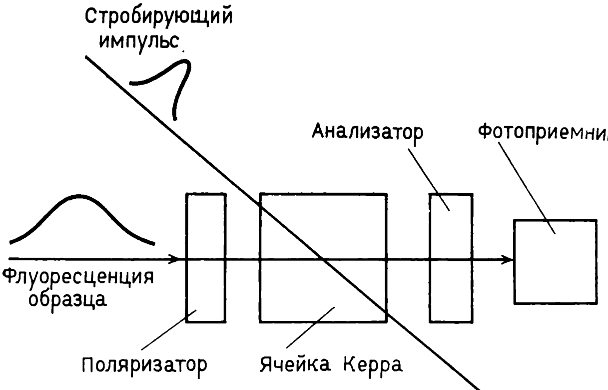


Рис. 160. Схема установки для измерения затухания флуоресценции с помощью ячейки Керра

представлена схема установки для измерения флуоресценции с высоким временным разрешением. Такое устройство впервые было предложено [7] для наблюдения пикосекундного времени жизни возбужденных состояний молекул красителей. Флуоресценция исследуемого образца (рис. 174) проходит через поляризатор,

ячейку Керра и анализатор. Поляризатор и анализатор скрещены. Мощный стробирующий световой импульс пикосекундной длительности вызывает появление короткоживущего двойного лучепреломления в ячейке Керра (сероуглерод CS_2). Из-за асимметрии молекулы сероуглерода имеют большое значение постоянной Керра, что позволяет наблюдать этот эффект в кювете без приложения к ней электрического поля. В момент действия стробирующего импульса ячейка Керра пропускает флуоресценцию, которая регистрируется фотоприемником. Изменяя временную за-

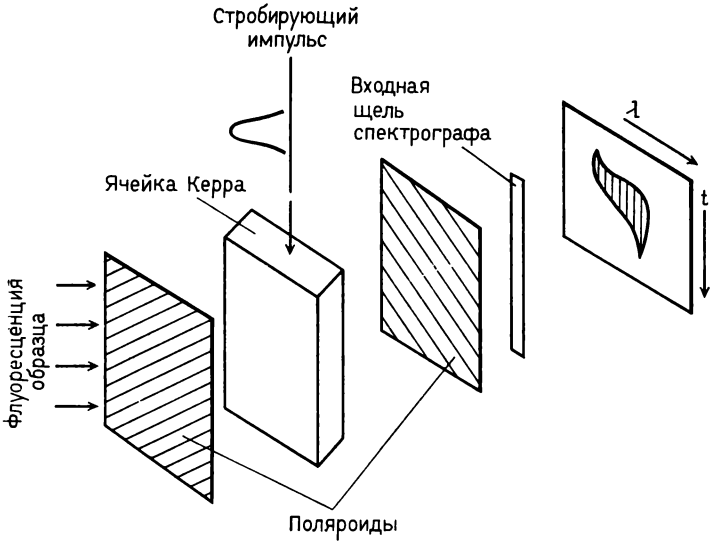


Рис. 161. Схема установки, использующей метод скрещенных пучков для измерения кинетик флуоресценции методом стробирования

держку между стробирующим и возбуждающим флуоресценцию импульсами, можно измерять зависимость интенсивности сигнала флуоресценции от времени задержки, устанавливая тем самым кинетику затухания исследуемого свечения.

Затухание флуоресценции может быть зарегистрировано с помощью техники стробирования и при возбуждении одной вспышкой лазера. Для этого используется установка, в которой реализован метод скрещенных пучков (рис. 161) [5]. В ней оптический затвор Керра открывается в верхней точке ячейки, а затем «окно» наведенного двойного лучепреломления передвигается вниз по ячейке. При этом в вертикальном направлении измеряется интенсивность флуоресценции, а в горизонтальном направлении (если использовать сочетание оптического затвора и спектрографа) — зависимость от длины волны (рис. 161). Временное разрешение

такого устройства с ячейкой, заполненной CS_2, толщиной 1 мм равно ~5 пс.

Другим методом измерения кинетики флуоресценции является метод смешивания частот. В этом случае в нелинейном кристалле задержанный во времени возбуждающий световой импульс смешивается с импульсом флуоресценции. В таких условиях в нелинейном кристалле генерируется излучение на их суммарной частоте (так как импульсы накачки и люминесценции соответствуют видимой части спектра, то происходит генерация УФ света). Интенсивность этого свечения пропорциональна мгновенной мощности флуоресценции, причем УФ излучение испускается только в течение действия задержанного во времени возбуждающего света. Тогда форма затухания флуоресценции во времени может быть определена путем задержки импульса накачки относительно импульса свечения и последующего измерения интенсивности УФ излучения кристалла. При этом зависимость интенсивности УФ излучения от времени задержки будет характеризовать ход кривой затухания флуоресценции во времени. Временное разрешение метода смешивания частот составляет ~3 пс.

Прямые измерения кривой затухания люминесценции можно производить электронно-оптической камерой с линейной разверткой (§ 6.6). Временное разрешение таких камер достигает ~1 пс. Использование тех же усилителей изображения (§ 6.6) позволяет регистрировать слабую флуоресценцию. При этом возможна работа камеры в режиме синхронного сканирования (в этом случае отклоняющее напряжение, подаваемое на пластины ЭОПа, синхронно управляется источником возбуждения флуоресценции — лазером с синхронизацией мод), что позволяет накапливать данные с пикосекундным временным разрешением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные методы исследования фотобиологических процессов (под ред. А. Б. Рубина). М.: Изд-во МГУ, 1974.
2. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
3. O'Connor D. V., Phillips D. Time-correlated Single Photon Counting. Academic press. 1984.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т. 1, 2. М.: Мир, 1985.
5. Сверхкороткие световые импульсы (под ред. С. Шапиро). М.: Мир, 1981.
6. Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. М.: Мир, 1981.
7. Dugnay M. A., Hausen J. W.//Opt. Commun. 1969. V. 1. P. 254.

ГЛАВА 9

ИЗМЕРЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ СВЕЧЕНИЯ

§ 9.1. Фосфоресцентная спектроскопия

Фосфоресценция возникает при переходе молекулы из нижнего возбужденного триплетного состояния T_1 в основное синглетное состояние S_0 (гл. 4). Одним из основных различий между флуоресценцией и фосфоресценцией является значительно большая длительность последней. Для того чтобы отделить фосфоресценцию от флуоресценции, обычно пользуются разницей во времени между поглощением и излучением, которое в случае фосфоресценции значительно больше ($\sim 10^{-3}$—10^{-1} с), чем у флуоресценции ($\sim 10^{-8}$—10^{-9} с). Такое временное разделение этих процессов достигается посредством механических приборов, получивших название фосфороскопов.

Фосфороскоп — это механическое устройство, применяющееся как для модуляции возбуждающего света, так и для модуляции люминесценции, излучаемой исследуемым объектом и регистрируемой фотодетектором. Эти модуляции периодические и не совпадают по фазе: при возбуждении образца его свечения не регистрируется ФЭУ и, наоборот, затухающее (фосфоресцентное) излучение достигает фотодетектора, когда возбуждающее излучение не достигает образца.

Существует два типа механических фосфороскопов: однодисковые и двухдисковые. Первыми из них были однодисковые фосфороскопы. На рис. 162, а и б представлена схема такого однодискового фосфороскопа [1]. Возбуждающий свет от лампы *Л*

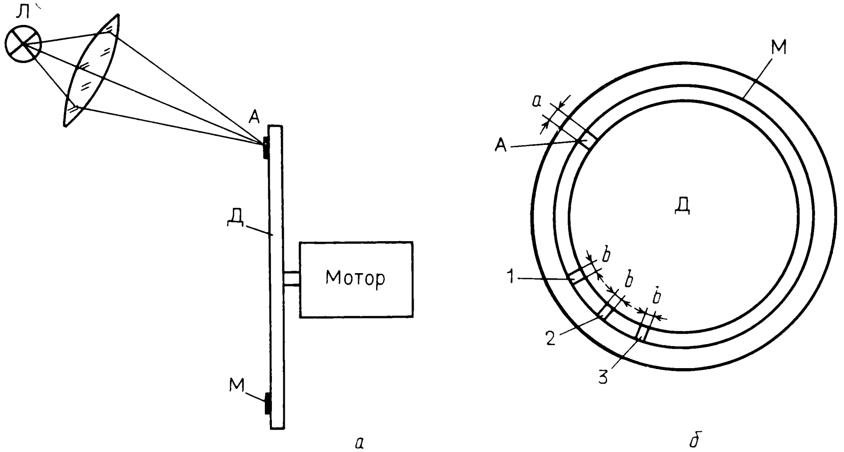


Рис. 162. Схема однодискового фосфороскопа: а) общий вид фосфороскопа; б) диск с нанесенным люминесцирующим веществом

фокусируется на некотором участке люминесцирующего вещества, нанесенного в виде ленты *М* по окружности диска *Д* (рис. 162,б). Диск с помощью мотора может вращаться с различной скоростью. В результате возбуждения часть вещества (участок *а*) «переносится» вдоль окружности. По мере удаления точки наблюдения на окружности диска от точки возбуждения *А* интенсивность свечения будет падать в соответствии с законом затухания фосфоресценции $I_{фосф}(t)$. Поэтому, определяя интенсивность свечения в различных участках диска с нанесенным веществом (например, участки 1, 2, 3 и т. д. (рис. 162,б)), можно установить закон затухания фосфоресценции.

Для характеристики фосфороскопов вводятся следующие величины. Коэффициент светоиспользования фосфороскопа $K_{св}$, который определяется соотношением

$$K_{св} = \frac{t_0}{t_в}, \qquad (9.1.1)$$

где $t_в$ — продолжительность освещения фосфороскопа возбуждающим светом, t_0 — соответствующая длительность возбуждения люминесцирующего образца. Для однодискового фосфороскопа $K_{св}$ имеет максимальное значение, равное единице.

Второй характеристикой является разрешающая способность фосфороскопа, определяемая точностью установления моментов (во времени) возбуждения и наблюдения фосфоресценции и ограничиваемая конечностью интервалов возбуждения и наблюдения. В случае однодискового фосфороскопа в определенные промежутки времени регистрируется фосфоресценция с участка *b* диска (*Д*), который содержит молекулы, возбужденные в различные промежутки времени (возбужденные в начале или в конце прохождения возбужденной полосы *а*). Иными словами, наблюдатель одновременно видит фосфоресценцию частиц, возбуждение которых захватывает некоторый интервал времени. Его принято называть временным разрешением фосфороскопа $\theta_ф$. Величина $\theta_ф$ для однодискового фосфороскопа определяется выражением

$$\theta_ф = \frac{a+b}{v}, \qquad (9.1.2)$$

где v — линейная скорость диска фосфороскопа. Величина, обратная $\theta_ф$, называется временной разрешающей способностью фосфороскопа $\zeta_ф = \theta^{-1}$. Если $\theta_ф \approx \tau_{фос}$, то точное исследование затухания фосфоресценции с данным фосфороскопом невозможно. Однако затяжка свечения может быть обнаружена уже при $\theta_ф \approx 10\tau_{фос}$.

Существуют и другие типы механических фосфороскопов. Так, фосфороскоп с вращающимся стаканом (рис. 163, а) был впервые описан Льюисом и Каша [2]. Он представляет собой полый цилиндр (стакан) с одной или большим числом прорезей (обычно в приставках для измерения фосфоресценции к промышленным

спектрофлуориметрам содержатся две прорези). Внутри этого стакана находится образец. Так как стакан вращается мотором, образец периодически освещается возбуждающим светом, а излучаемая им фосфоресценция регистрируется через эту же прорезь

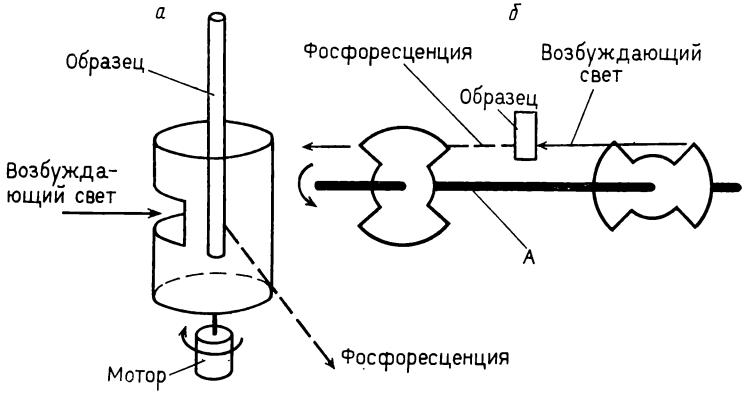


Рис. 163. Механические фосфороскопы с вращающимся стаканом (а) и с двумя дисковыми модуляторами (б)

через некоторое время (возбуждение и регистрация фосфоресценции осуществляется под прямым углом (рис. 163, а)). В момент возбуждения образца его излучение не регистрируется.

К другому основному типу механических фосфороскопов относится система с двумя вращающимися дисками (двухдисковый фосфороскоп). Этот фосфороскоп (рис. 163, б) состоит из двух дисков с пазами, вырезанными через равные угловые интервалы; диски посажены на одну ось *А*, вращаемую мотором. Пазы на разных дисках смещены друг относительно друга с таким расчетом, чтобы отверстия не только не перекрывались, но чтобы между концом отверстия первого диска и началом отверстия второго диска оставался известный угловой интервал, перекрытый обоими дисками. Это делается для устранения засветов. В некоторых случаях применяют устройства, позволяющие по желанию менять взаимное угловое расстояние между прорезями первого и второго дисков. Исследуемое вещество устанавливается между дисками, и изучение фосфоресценции ведется на просвет. Схема

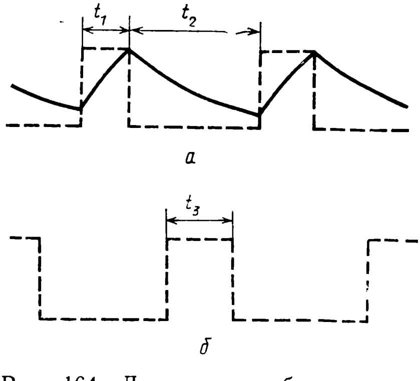


Рис. 164. Диаграмма работы двухдискового фосфороскопа: а) модуляция возбуждающего света; б) модуляция фосфоресцентного излучения

работы двухдискового фосфороскопа приведена на рис. 164. Диаграмма а) представляет фазу первого прерывателя (пунктирная кривая характеризует периодическое изменение интенсивности возбуждающего света, падающего на образец: сплошная линия на ней характеризует возрастание и затухание фосфоресценции). На диаграмме б) показано положение второго прерывателя. Если оно находится в противофазе с первым прерывателем (как показано на рис. 164), то наблюдается только фосфоресценция. В случае же, когда фазы обоих прерывателей совпадают, регистрируется как флуоресценция, так и фосфоресценция. Время регистрации флуоресценции t_1, а фосфоресценции t_2.

Светоиспользование двухдискового фосфороскопа значительно меньше, чем у однодискового, так как возбуждающий свет от источника поступает только через разрезы первого диска. Для двухдискового фосфороскопа коэффициент светоиспользования $K_{св} \approx 0{,}25$. Временное разрешение $\theta_ф$ также ниже, чем у однодискового фосфороскопа. Оно определяется по формуле

$$\theta_ф = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2\pi n N}, \qquad (9.1.3)$$

где $\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}$ — угловая сумма сопряженной пары отверстий первого и второго дисков, $2\pi n$ — угловая скорость дисков, n — число равноотстоящих отверстий каждого диска, N — число оборотов дисков в секунду.

Для характеристики фосфороскопов в [3] был введен коэффициент эффективности наблюдения a', который определяется как отношение сигнала фосфоресценции, полученного при непрерывном возбуждении и наблюдении. Паркер [4] назвал этот параметр коэффициентом фосфороскопа, описываемый выражением

$$a' = \frac{\tau_{фос}}{t_E}\left[\frac{1 - \exp(-t_E/\tau_{фос})}{1 - \exp(-t_c/\tau_{фос})}\right][\exp(-t_D/2\tau_{фос})\exp(-(t_2 + t_3))\,2\tau_{фос}], \qquad (9.1.4)$$

где $\tau_{фос}$ — время затухания фосфоресценции, t_C — время одного цикла возбуждения и наблюдения ($t_C = t_1 + t_2$), t_D — время между окончанием возбуждения и началом наблюдения в течение одного цикла ($t_D = t_3 - t_2$). $t_E = t_1$ — время, в течение которого образец возбуждается в течение одного цикла.

Если $\tau_{фос} > t_C$, то величина a' постоянна для любой скорости фосфороскопа. Так, например, для образцов с $\tau_{фос} = 10$ мс $a' \approx 0{,}4$. С другой стороны, если $\tau_{фос} < t_C$, a' быстро уменьшается с уменьшением $\tau_{фос}$, так как интенсивность возбуждения падает за период затухания, а фосфоресценция заметно затухает за время наблюдения. В этом случае величина a' может быть увеличена при возрастании скорости вращения фосфороскопа, а также при увеличении числа отверстий в стакане (рис. 163, а) или прорезей в диске (рис. 163, б). Для случаев, когда $\tau_{фос} < 1$ мс, в условиях,

когда флуоресценция в несколько раз интенсивнее фосфоресценции, измерения на механических фосфороскопах затруднены. Для получения лучшего временного разрешения используют импульсное фотовозбуждение.

§ 9.2. Метод импульсного фотолиза

Используя методы импульсной спектроскопии, можно непосредственно исследовать молекулы в возбужденном состоянии. Для изучения триплетных состояний молекул сложных органических веществ таким методом стал метод импульсного фотолиза. Он основан на создании высоких концентраций промежуточных продуктов (в нашем случае молекул в триплетном состоянии) при облучении образца мощной вспышкой света малой длительности. Достигаемая при таком возбуждении высокая концентрация триплетных молекул делает возможным измерять их спектры поглощения, фосфоресценции и т. д. Большим достоинством этого метода является то, что его применение позволяет осуществлять прямое наблюдение молекул в триплетном состоянии с помощью малочувствительных физических методов. Впервые метод импульсного фотолиза был предложен Портером и Норришем [5]. Широкое развитие и применение этого метода было осуществлено А. Н. Терениным и его школой, исследовавшей триплетные состояния молекул многих сложных органических веществ [6].

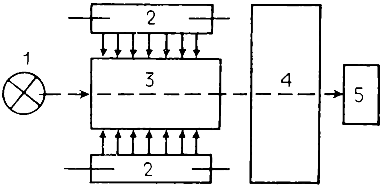


Рис. 165. Схема установки импульсного фотолиза: 1 — источник зондирующего света; 2 — импульсные лампы; 3 — кювета с раствором; 4 — монохроматор или спектрограф; 5 — детектор излучения

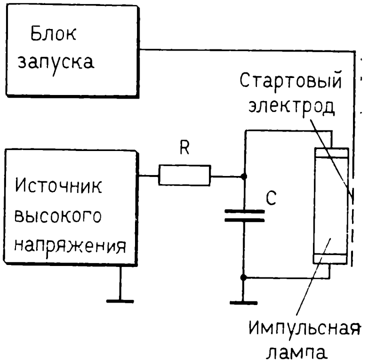


Рис. 166. Схема питания импульсной лампы

На рис. 165 приведена блок-схема установки импульсного фотолиза. Под действием интенсивной вспышки света, создаваемой источником возбуждения (2) (в данной схеме двумя импульсны-

ми лампами), образуется высокая концентрация возбужденных в триплетное состояние молекул. Для измерения используется зондирующий свет от лампы (1). При этом спектр поглощения триплетных молекул можно исследовать как путем его одновременной регистрации с применением спектрографа (4) и фотопластинки или многоканального приемника излучения (импульсная спектроскопия), так и регистрируя процесс на одной длине волны из исследуемого диапазона, используя монохроматор (4), ФЭУ (5) и осциллограф (так называемая импульсная кинетическая спектрофотометрия). Временная разрешающая способность импульсной спектроскопии и импульсной кинетической спектрофотометрии главным образом зависит от длительности световой вспышки. Продолжительность вспышки возбуждающего света должна быть меньше среднего времени жизни триплетного состояния молекул. Поэтому для возбуждения применяются импульсные лампы с длительностью вспышки света ~1 мкс или лазеры с модулированной добротностью и синхронизацией мод. Если в качестве источника света используется импульсная лампа, то электрическая энергия, затрачиваемая на вспышку, в зависимости от напряжения и величины емкости конденсатора может достигать нескольких десятков килоджоулей. Наибольшее распространение в импульсном фотолизе получили импульсные трубчатые лампы. Они представляют собой трубку, изготовленную из кварца или стекла и заполненную каким-нибудь инертным газом (Xe, Ar, Kr). В зависимости от используемого газа и его давления эти лампы имеют различное спектральное распределение интенсивности свечения. Чаще всего на практике используются ксеноновые лампы. Если трубки таких ламп изготовлены из кварца, то их диапазон излучения в УФ области доходит до 180 нм. В длинноволновой области граница спектра излучения находится вблизи 1500 нм. Спектр излучения ксеноновой лампы в видимой области приблизительно соответствует цветовой температуре 6000 К.

Для питания импульсных ламп используется разрядная схема (рис. 166), которая состоит из высоковольтного источника питания и батареи конденсаторов C. Запуск разряда батареи конденсаторов через импульсную лампу производится с помощью высоковольтного импульса, полученного из блока запуска.

Типичная форма светового импульса показана на рис. 167 (для ксеноновой лампы). Импульс света обычно имеет растянутый «хвост», обусловленный длительностью послесвечения излучающих ионов ксенона. Для характеристики светового импульса вводится понятие длительности вспышки $t_{св}$, представляющей собой интервал времени от момента, когда интенсивность света достигает уровня $1/e$ от ее максимального значения до того момента, когда интенсивность света уменьшается до этого уровня. Длительность вспышки приблизительно равна постоянной времени разряда цепи $t_{св} \approx RC/2$. При этом форма и длительность излучения неодинаковы у разных его спектральных составляющих. В более длинноволновой области излучения длительность вспышки увели-

чивается [7] (рис. 167). Кроме того, спектральное распределение излучения импульсных ламп не остается неизменным в течение разряда, а также зависит от режима питания. Спектральное распределение интенсивности свечения лампы зависит от средней за время разряда электрической мощности, определяемой как [7]

$$P=4W/\pi d^2 l t_и, \quad (9.2.1)$$

где W — электрическая энергия разряда, d — диаметр лампы,

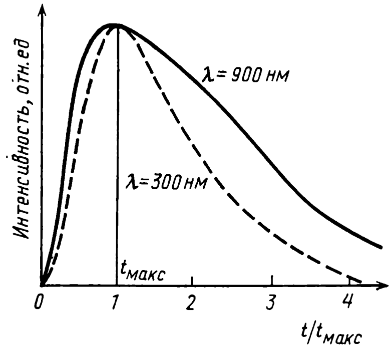


Рис. 167. Зависимость формы импульса излучения ксеноновой лампы от длины волны λ

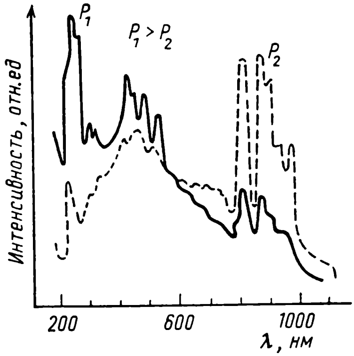


Рис. 168. Спектральное распределение излучения импульсной ксеноновой лампы для различных значений удельной электрической мощности разряда $P(P_1>P_2)$

l — ее длина, $t_и$ — длительность импульса света на уровне 0,35 от пикового значения. Электрическая энергия разряда W равна

$$W=\frac{1}{2}C^2V^2, \quad (9.2.2)$$

где C — емкость разрядного конденсатора, V — напряжение, до которого он заряжается.

При увеличении электрической мощности разряда может происходить смещение спектра излучения лампы в коротковолновую область спектра [8]. На рис. 168 представлено распределение интенсивности излучения ксеноновой лампы при различных мощностях разряда в лампе [9].

В качестве источников импульсного возбуждения можно использовать и лазеры (твердотельные и на красителях), работающие в режиме модуляции добротности и синхронизации мод (§ 6.3 и гл. 8). Лазерное возбуждение имеет ряд преимуществ перед ламповым. Во-первых, это высокая монохроматичность; во-вторых, большая пиковая мощность; в-третьих, в отличие от импульсных ламп форма импульса излучения симметрична и не содержит «хвостов» послесвечения. Кроме того, при использова-

нии лазерных источников возбуждения легко осуществить непрерывную регистрацию характеристик триплетного состояния, например стробоскопическим методом (как это делается при измерении затухания флуоресценции (§ 8.1)). Единственным недостатком этих источников света является сложность спектральной перестройки их излучения. Однако быстрое совершенствование лазеров на красителях в скором времени сделает возможным устранение и этой трудности.

Заселение и дезактивацию триплетных состояний молекул после импульсного возбуждения определяют по ослаблению интенсивности света зондирующего источника. Величина этого ослабления обусловлена наличием триплет-триплетного поглощения. Поскольку вероятность поглощения света раствором зависит от интенсивности зондирующего луча и от концентрации молекул в триплетном состоянии, к зондирующим лампам предъявляются следующие требования:

1) стабильность излучения (для чего питание лампы осуществляется от стабилизированного источника постоянного напряжения) и максимально возможная световая отдача;

2) наличие непрерывного спектра излучения.

Для зондирования используют йодные кварцевые лампы (спектральный диапазон 360—900 нм) и ксеноновые дуговые лампы высокого давления, перекрывающие диапазон длин волн 240—900 нм (§ 6.2). Для увеличения чувствительности установки импульсного фотолиза часто практикуют замену непрерывного зондирующего источника света импульсным. Основным требованием при использовании импульсных зондирующих ламп является жесткая синхронизация их поджига и запуска фотолизных импульсных ламп. Эти лампы необходимо запускать через определенные интервалы времени (в диапазоне 1 мкс — 1 с) после запуска фотолизных ламп.

Система регистрации сигналов зависит от метода, с помощью которого измеряют спектр *Т*—*Т*-поглощения. При использовании импульсной спектроскопии такую регистрацию можно проводить с помощью спектрографического метода регистрации. В этом случае в качестве спектрального прибора используются спектрограф и фотопластинка, на которую фотографирование спектра осуществляется через определенное время задержки. Путем изменения времени задержки получают серию спектров поглощения. В связи с тем, что чувствительность фотопластинки невелика, считается, что измерения заселения триплетного состояния являются полуколичественными [10]. При использовании для этих целей многоканальных приемников излучения (§ 6.5) удается не только ускорить процесс измерения, но и повысить чувствительность метода импульсной спектроскопии. При этом возможна автоматизация такой экспериментальной установки (§ 6.5, 7.5).

Метод импульсной кинетической спектрофотометрии основывается на применении монохроматора и ФЭУ с высоким коэффициентом усиления. Измерение кинетики дезактивации триплетных

молекул осуществляется по следующей схеме. Излучение зондирующей лампы проходит через кювету с раствором, с помощью монохроматора выделяется определенная длина волны, свет которой регистрируется ФЭУ. Сигнал с ФЭУ подается на осциллограф. При импульсном облучении образца фотолизной лампой (или лазером) интенсивность регистрируемого излучения уменьшается за счет поглощения молекул в триплетном состоянии. При анализе импульсных кинетических данных предполагается, что фотоумножитель работает в линейном режиме, при котором электрический сигнал с ФЭУ пропорционален интенсивности падающего света. Спектры поглощения рассчитываются из осциллограмм. Типичная осциллограмма представлена на рис. 169. Если обозначить I_1 — интенсивность света, прошедшего через кювету до возбуждения, а I_2 — интенсивность света, прошедшего через нее к моменту времени t после возбуждающей вспышки, то изменение оптической плотности ΔD раствора до и после возбуждения в соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера определяется по формуле

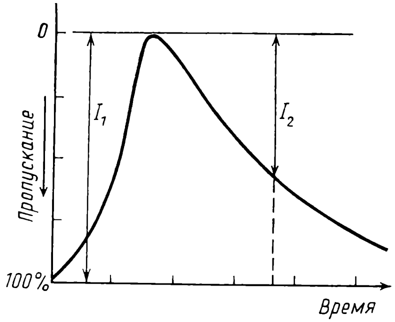


Рис. 169. Осциллограмма дезактивации триплетных молекул, зарегистрированных по T—T-поглощению

$$\Delta D = \lg(I_1/I_2). \qquad (9.2.3)$$

При этом величины I_1 и I_2 можно заменить соответствующими отклонениями луча осциллографа (на осциллограмме (рис. 169) эти отклонения обозначены через I_1 и I_2). Интенсивность I света, поглощенного образовавшимся после вспышки промежуточным продуктом, определяется соотношением $I = I_1 - I_2$. Учитывая это, изменение оптической плотности раствора равно

$$\Delta D = \lg(I_1/(I_1 - I_2)). \qquad (9.2.4)$$

В частном случае, когда в результате импульса возбуждения происходит образование молекул в триплетном состоянии и при этом в области спектра, где производятся измерения ΔD, отсутствует синглет-синглетное поглощение исследуемого вещества, концентрация триплетных молекул $[T_1]$ определяется выражением [11]

$$[T_1] = \Delta D/\varepsilon_T l, \qquad (9.2.5)$$

где ε_T — коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения, l — длина кюветы с раствором.

При отсутствии тушителей скорость дезактивации триплетного состояния определяется выражением

$$\frac{-d[T_1]}{dt} = K_1[T_1] + K_2[T_1]^2, \qquad (9.2.6)$$

где K_1 — суммарная константа скорости мономолекулярного процесса гибели триплетных молекул, K_2 — константа скорости бимолекулярного процесса дезактивации триплетных молекул (T—T-аннигиляция (§ 4.2)). Если триплетные молекулы дезактивируются только в результате реакции первого порядка ($K_1[T_1] \gg \gg K_2[T_1]^2$), то выражение (9.2.6) записывается в виде

$$\frac{-d[T_1]}{dt} = K_1[T_1]. \qquad (9.2.7)$$

Его можно преобразовать к виду

$$\ln\frac{\Delta D_0}{\Delta D} = K_1\Delta t, \qquad (9.2.8)$$

где ΔD_0, ΔD — соответственно изменения оптической плотности раствора в момент времени t_0, принятый за начальный, и произвольно взятый момент времени t процесса гибели триплетных молекул.

С помощью последнего равенства в координатах $\ln \Delta D_0/\Delta D$ и t строится график, из которого определяется K_1.

При определенных условиях бимолекулярные процессы гибели триплетного состояния могут превалировать над мономолекулярными ($K_1[T_1] \ll K_2[T_1]^2$). В этом случае. уравнение дезактивации триплетных молекул имеет вид

$$\frac{-d[T_1]}{dt} = K_2[T_1]^2. \qquad (9.2.9)$$

Решая это уравнение относительно $[T_1]$, получаем

$$[T_1]^{-1} = [T_1^0]^{-1} + K_2\Delta t, \qquad (9.2.10)$$

где $[T_1^0]$ — концентрация триплетных молекул в момент времени t_0. Строя график в координатах $[T_1]$ и Δt, можно определить константу скорости бимолекулярного процесса дезактивации K_2, например T—T-аннигиляции.

Следует иметь в виду, что все расчеты, выполненные на основе данных импульсного фотолиза, будут справедливы только тогда, когда во всем диапазоне концентраций выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера. Напомним, что отклонения от этого закона наблюдаются в случае наличия в растворе нескольких веществ, при зависимости коэффициента экстинкции от времени, а также при одновременной регистрации ФЭУ различных длин волн света с различными коэффициентами экстинкции.

Установка импульсного фотолиза может быть применена также для исследования кинетики дезактивации триплетных состояний по затуханию различных типов ЭФ и фосфоресценции исследуемых растворов. В этом случае зондирующая лампа не используется, а кювета с осветителем располагается в непосредственной близости от щели монохроматора. Для устранения рассеянного света и быстрой флуоресценции применяется механический или электрический затвор. Основными элементами механического затвора (рис. 170) являются диск (1) с прорезью и расположенный

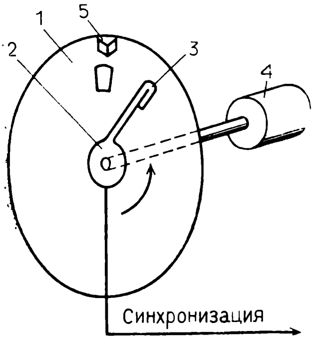


Рис. 170. Устройство механического затвора, используемого для исследования фосфоресценции и ЗФ

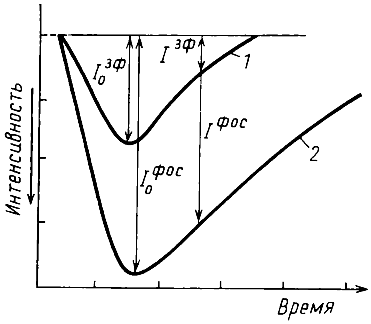


Рис. 171. Осциллограммы дезактивации триплетных молекул, зарегистрированных по затуханию ЗФ типа P (1) и фосфоресценции (2)

соосно с ним держатель (2) с датчиком (магнитная головка) (3). Вращение диска (1) осуществляется двигателем (4). К диску (1) прикреплен постоянный магнит (5). При вращении диска (1) происходит совмещение положений датчика и постоянного магнита. Магнитное поле датчика индуцирует импульс напряжения в замкнутой цепи магнитной головки (3). Слабый сигнал с магнитной головки усиливается и подается на блок поджига и на запуск осциллографа. Положение датчика устанавливается таким образом, чтобы в момент срабатывания импульсных ламп щель монохроматора оказалась перекрытой вращающимся диском фотозатвора. Для устранения рассеянного света и быстрой флуоресценции используют также «запирание» ФЭУ путем подачи на его диноды обратного по знаку напряжения.

Типичные осциллограммы затухания длительного свечения приведены на рис. 171. В случае ЗФ типа E или фосфоресценции интенсивность регистрируемого свечения пропорциональна концентрации $[T_1]$ триплетных молекул (§ 4.2). Тогда при малой

их концентрации процесс падения интенсивности I ЗФ типа E после импульса облучения имеет вид [11]

$$I^{3\Phi}=I_0^{3\Phi}e^{-kt}, \tag{9.2.11}$$

где t — время наблюдения, k — константа скорости затухания свечения.

Согласно формуле (4.2.5) интенсивность ЗФ типа P пропорциональна квадрату концентрации молекул в триплетном состоянии $[T_1]^2$. Поэтому зависимость этого процесса от времени будет описываться выражением [11]

$$I^{3\Phi}=I_0^{3\Phi}e^{-2kt}. \tag{9.2.12}$$

Константы скорости вычисляются из графиков, построенных в координатах $\lg I_0/I$ от t. Из сопоставления (9.2.11) и (9.2.12) следует, что константа скорости затухания ЗФ типа E, вычисленная из (9.2.1), будет в два раза меньше константы скорости затухания, вычисленной по затуханию фосфоресценции и ЗФ типа P (рис. 171).

Следует отметить высокую чувствительность такого импульсного спектрофлуориметра. С его помощью удается обнаружить молекулы в триплетном состоянии, когда их концентрация составляет $\sim 10^{-10}$ моль/л, и регистрировать фосфоресценцию с квантовым выходом $B_{\text{фос}} \geqslant 10^{-5}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.—Л.: Гостехиздат, 1951.
2. Lewis G. N., Kasha M.//J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 2100.
3. O'Haver T. C., Winefordner J. D.//Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 682.
4. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
5. Norrish B. A., Porter G.//Nature. 1949. V. 167. P. 658.
6. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.
7. Волькенштейн А. А., Кувалдин Э. В. Фотоэлектрическая импульсная фотометрия. Л.: Машиностроение, 1975.
8. Методы исследования быстрых реакций. М.: Мир, 1977.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. Т. 1. М.: Мир, 1985.
10. Long C., Kearns D. R.//J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 225.
11. Мулдахметов З. М., Минаев Б. Ф., Кецле Г. А. Оптические и магнитные свойства триплетных состояний. Алма-Ата, 1983.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсолютно черное тело 178
Автоматизация люминесцентных измерений 244
1-Азоантрацен 26
Азулен 58
Акридин 51, 66
Акридиновый оранжевый 24, 97
Акрихин 81
Акцептор энергии 159
3-Аминофталимид 87, 105
Амплитудное распределение импульсов ФЭУ 210
Анизотропия степень 71
Антрацен 42, 47, 91, 97
Ассоциаты
  анизотропия излучения 82
  спектры 147
  люминесцирующие 151
  фосфоресценция 153
  энергия связи 154
Ассоциация
  влияние на люминесценцию 148
  степень 149
Атомная орбиталь 17
Атомная флуоресценция 11
Ауксохромы 79

Б

Бахшиева теория 133
Бенгальская роза 51
1,2-Бензантрацен 62, 66
3,4-Бензпирен 60
Биолюминесценция 11
Больцмана формула 9
Бора правило 10
Боуэна—Уокса формула 16
Бугера—Ламберта—Бера закон 14

В

Вавилова
  закон 49
  классификация люминесценции 11
  — процессов тушения люминесценции 143
  метод определения выхода люминесценции 233
— поляризационных диаграмм 76
Верде постоянная 242
Вероятность перехода 16
Вес статистический 15
Видикон 213
Взаимодействия
  вибронные 43
  дисперсионные 130
  индукционные 130
  специфические 133
  спин-орбитальные 113
  универсальные 129
  электрон-фононные 43
Возбуждения спектры 25
Волновое число 8
Влияние кислорода на дезактивацию возбужденных состояний молекул 120
Вращательная деполяризация люминесценции 73
Время-амплитудный анализатор 256
Время жизни возбужденного состояния 16
Вторичное поглощение 230
  свечение 231
Выход люминесценции 48
  влияние молекулярной ассоциации 148
  — концентрации 159
  —температуры 155
  квантовый 48
  методы измерения 233
  энергетический 48

Г

Гамильтона оператор 13
Гептан 26
Гунда правило 109

Д

Дебая—Валлера фактор 45
3,6-Диаминоакридин 35
Дипольный момент 13
Диссекторы 212
Дихроизм поглощения 83
  ориентированных пленок 86
Длина волны 7
Донор энергии 159

Е

E-тип замедленной флуоресценции 117

З

Закон
  Вавилова 49
  Кирхгофа 178
  Стефана—Больцмана 179
  Стокса—Ломмеля 29

И

Излучение
  вынужденное 16
  спонтанное 16
  лазерное 186
  приемники 198
Изобестическая точка 149
Импульсы длительность 250
Интегральная энергетическая светимость 179
Источники возбуждения 176
  теплового излучения 178

излучения газоразрядные 180
пикосекундные 257

К
Кадолюминесценция 11
Квант света 8
Кеезома формула 129
Керра эффект 241
ячейка 241, 260
Кинетика затухания
анизотропия излучения 98
Кирхгофа закон 178
Колебательная релаксация 10
Конверсия внутренняя 10, 107
интеркомбинационная 107, 112
Концентрационная деполяризация люминесценции 159
Концентрационное тушение люминесценции 159
Крезил фиолетовый 170
Коэффициент пропускания 15

Л
Лазеры 186
Лампа водородная 181
импульсная 252
кадмиевая 184
ксеноновая 184
ртутная 181
Левшина правило зеркальной симметрии спектров 32
Левшина—Перрена формула 72
Люминесценция
антистоксова 50
горячая 64
долгоживущая 107
затухание 33
квантовый выход 48
классификация 11
мгновенные спектры 103
определение 10
поляризованная 72
послерелаксационная 64
спектры 25
тушение динамическое 144
концентрационное 159
статическое 146
температурное 155

М
Магнитное поле, влияние на замедленную флуоресценцию 122
Максвелла теория 7
Мгновенные спектры получение 104
Межмолекулярные взаимодействия 128
Метастабильное состояние 107
Метод импульсного фотолиза 267
Многоканальный амплитудный анализатор импульсов 256
Модулятор ультразвуковой 249
Модуляция активная 257
амплитудная 249
пассивная 257
Молекула
многоатомная, электронные спектры 34
потенциальные кривые 17
распределение конфигурационное 23
— тепловое 23
спектр излучения 25
— люминесценции 25
— поглощения 24
электронные переходы 9
энергетические уровни 8
Молекулярная люминесценция
закономерности 27
Молекулярная орбиталь 17
Монохроматор
призменный 192
дифракционный 193
угловая дисперсия 191
линейная дисперсия 191
разрешающая сила 192
двойной 197
Момент перехода 13
Мультиплетность 108

О
Оптическая многоканальная регистрация 210
Орбитали атомные 17
молекулярные 17
— σ 19
— π 19
— σ^* 20
— π^* 20

П
Паули принцип 108
Перенос энергии электронного возбуждения 161
Переходы
в сложных молекулах 10
вероятность 13, 16
классификация 20, 25
момент 13
0—0 34
σ—σ^* 20
σ^*—n 20
π^*—n 20
π^*—π 20
Перилен 44, 46
Планка постоянная 8
Поглощение света 14
Поглощение коэффициент 15
Поглощение спектр 20, 24
Поккельса эффект 241
ячейка 241
Поляризатор 239
призма Аренса 238
призма Воллостона 239

призма Глана—Томсона 239
призма Николя 238
пленочные 239
Поляризационные диаграммы 76
Поляризационные свойства
аппаратура 223
влияние на спектральные характеристики 223
Поляризация 80
спектр 80
степень 71
методы определения 237
Правило зеркальной симметрии спектров 32
соразмерности 41
Стокса 29
Преобразователи изображения 213
Приемники излучения 198
многоканальные 210
на основе приборов с зарядовой связью 215
— управление ЭВМ 216
Призма, дисперсия 191, 192

Р
Р-тип замедленной флуоресценции 118
— замедленная 119
Радиолюминесценция 11
Рассеяние комбинационное 63
Реабсорбция 230
Рентгенолюминесценция 11
Рибофлавин 97
Родамин 6Ж 26, 31, 51, 170, 258
Родамин С 80
Ртутная лампа
высокого давления 182
низкого давления 182
предосторожности при работе 185
Рэссела—Саундера правило 114

С
Свет
испускание, спонтанное и вынужденное 16
модуляция 249, 257
Светофильтр дисперсионный 189
интерференционный 189
отрезающий 186
первичный 175
полосовой 186
УФС 186
Связь водородная 133
химическая 18
Секон
Сенсибилизированная
быстрая флуоресценция 168
замедленная флуоресценция 118
фосфоресценция 171
Сила осциллятора 16
Синглетное состояние 108
Синхронизация мод 257
Сольватная оболочка 137
Смолуховского уравнение 145
Спектральное распределение для источников света 184
Спектроскопия селективная 43
Спектрофлуориметр 176
Спектры
возбуждения коррекция 218
выжигания 46
квазилинейчатые 42
люминесценции коррекция 221
электронные
— влияние растворителя 128
— неоднородное уширение 136
Стокса—Эйнштейна уравнение 145
Спин 108
Стандартизация люминесцентных измерений 226
Степанова соотношение 36
Степень поляризации
методы измерения 237
Стефана—Больцмана закон 179
Стокса правило 29
Стокса—Ломмеля закон 23
Суперкремникон 214
Счетчик квантов 219

Т
Темновой ток 204
Теренина—Льюиса схема 109
Термическая активация 117
Термолюминесценция 11
3,6-Тетраметиламинофталимид 29
Тиоиндиго 45
Трипафлавин 80, 81
Триплетное состояние 108
Триплет-синглетное 116
поглощение 116
расщепление 117
Триплет-триплетное взаимодействие 119
Триплет-триплетный переход 109
Тушение люминесценции
динамическое 144
концентрационное 159
статическое 146
температурное 155
Тяжелые атомы 116
влияние на *Т*—*Т*-аннигиляцию 121

У
Усилители изображений 211
на микроканальных пластинах 211
электростатические 212
Уширение спектров неоднородное 136

Ф
Фильтры
адсорбционные 186
дисперсионные 189
интерференционные 189
Na-флуоресцеин 31, 38, 51

Флуоресценция
антистоксова 50
вращательная деполяризация 73
зависимость от температуры 155
— от растворителя 128
замедленная 117
затухание
— методы измерения 248
импульсный 250
метод счета одиночных фотонов 255
стробоскопический 254
фазомодуляционный 248
из верхних возбужденных состояний 57
квантовый выход 48
кинетика испускания 97
кривые затухания 96
поляризация 71, 124
резонансная 11
рекомбинационная 12
спектр возбуждения, автоматическая регистрация
— аппаратура 218
— исправление 219
— определение 25
спектр возбуждения
— связь со спектром поглощения 25
спектры испускания, автоматическая регистрация 221
тушение из-за образования комплексов 167
— из-за переноса энергии 162
— температурное 155
энергетический выход 48
Флуоресцирующие вещества стандартные 66, 237
Флуориметр 175
Фосфоресценция
время жизни 109, 111
зависимость от вязкости 107
определение 107
поляризация 125
сенсибилизированная 171
тушение кислородом 120
Фосфороскоп 263
однодисковый 263
двухдисковый 25
разрешающая способность 264
Фотодетекторы 199
Фотолиз 267
Фотоумножители 200
выходной сигнал методы регистрации
— измерение полного шума 206
— измерение тока 206
— метод счета фотонов 208
интегральная чувствительность 203
параметры 205
порог чувствительности 204
спектральная чувствительность 202
счетная характеристика 208
Фотоэффект внешний 199
внутренний 200
Франка—Кондона принцип 20

Х
Хемилюминесценция 11
Хинин сернокислый 219

Ц
Цифроаналоговый преобразователь 209

Ч
Чувствительность ФЭУ
пороговая 204
спектральная 202

Ш
Шпольского спектры 41
Шпольского эффект 40
Шредингера уравнение 13

Э
Эйнштейна коэффициенты 14
Эйнштейна—Дебая—Стокса модель 74
Экстинкция, коэффициент 15
Электролюминесценция 11
Электрона спин 108
Электронно-вычислительная машина 216
Электрохемилюминесценция 11
Энергия, диаграмма уровней 8
Эозин 29, 51, 80
Эритрозин 51
Эффект Вебера 169
Эффект внутреннего фильтра 229

Я
Яркость 178

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

А
Адирович Э. И. 51
Аленцев М. Н. 53, 236

Б
Бахшиев Н. Г. 133
Беннет Р. 168
Бломберген Н. 55
Блохинцев Д. И. 35
Бодунов Е. Н. 163
Болотникова Т. Н. 41
Борисевич Н. А. 51, 95, 189

В
Вавилов С. И. 11, 48, 49, 52, 72, 76, 79, 107, 124, 144, 161, 168, 233, 236
Вебер Г. 169
Вейгерт Ф. 163

Г
Гавиола А. 163
Галанин М. Д. 155, 161, 163, 168, 235

Д
Девис П. Н. 148
Декстер Д. Л. 161
Душинский Ф. А. 165

Е
Ермолаев В. Л. 125, 171

Ж
Жевандров Н. Д. 78

К
Казаченко Л. П. 39
Каспер К. 154
Каша М. 264
Клочков В. П. 38
Козма Л. 53
Коулон Н. 148

Л
Ландау Л. Д. 52
Левшин В. Л. 32, 52, 72, 74, 79, 107, 124, 163, 165
Ломмель Е. 30
Льюис Г. Н. 108, 264

М
Мазуренко Ю. Т. 53

Н
Непорент Б. С. 23
Норриш Б. А. 264

О
Овсянкин В. В. 56
Озель Ф. К. 55

П
Паркер С. 117
Перрен Ж. 74, 165
Перрен Ф. 165
Персонов Р. И. 44, 47
Портер Г. 267

Р
Рем Д. 168
Рубинов А. Н. 138

С
Свешников Б. Я. 125, 144
Степанов Б. И. 36, 39, 53, 54

Т
Теренин А. Н. 23, 108, 171, 267
Томин В. И. 138

Ф
Феофилов П. П. 56, 73, 79, 81, 82, 124
Ферстер Т. 154
Франк И. М. 144

Ш
Шпольский Э. В. 40

Э
Эйзенталь К. Б. 168

Я
Яблонский А. 107

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Левшин Леонид Вадимович,
Салецкий Александр Михайлович

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЕЕ ИЗМЕРЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Зав. редакцией *С. И. Зеленский*
Редактор *Р. А. Бунатян*
Художественный редактор *Ю. М. Добрянская*
Технический редактор *Г. Д. Колоскова*
Корректоры *Л. А. Айдарбекова*
Л. А. Кузнецова

ИБ № 3242

Сдано в набор 06.04.88.
Подписано в печать 13.09.89.
Л-15452 Формат 60Х90/16
Бумага тип. № 1
Гарнитура литературная.
Высокая печать
Усл. печ. л. 17,5 Уч.-изд. л. 18,2.
Тираж 1870 экз. Заказ 373. Изд. № 383
Цена 3 р. 20 к.

Ордена «Знак Почета» издательство
Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы.